

# **Herstellung und Charakterisierung von PVD-Schichten auf Basis der Cr<sub>2</sub>AlC-MAX-Phase**

Von der Fakultät für Maschinenbau, Elektrotechnik und Wirtschaftsingenieurwesen  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus zur Erlangung des  
akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Olaf Schroeter  
geboren am 31.07.1978 in Frankenberg

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Bernd Viehweger  
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Christoph Leyens  
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Florian Pyczak  
Tag der mündlichen Prüfung: 14.07.2011





## Kurzfassung

Eine wichtige Aufgabe der Werkstoffwissenschaft ist die Verbesserung von Materialeigenschaften. Besonders bei Hochleistungsmaterialien, die extremen Belastungen ausgesetzt sind, finden kontinuierlich Weiterentwicklungen statt. Dabei ist es von wirtschaftlichem Interesse, die Lebensdauer von Bauteilen durch hochwertige Beschichtungen zu verlängern und damit Kosten zu sparen.

Dünne Schichten eignen sich besonders gut, da sie durch ihre speziellen Eigenschaften die Eigenschaften des Grundmaterials an der Oberfläche ergänzen und es so gegen äußere Einflüsse, wie Verschleiß, Korrosion oder Oxidation, schützen. Die vorliegende Arbeit widmet sich daher nanostrukturierten  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Dünnschichten und der Verbesserung ihrer Eigenschaften. Diese Schichten werden durch verschiedene Sputterverfahren hergestellt. Die beiden Herstellungsverfahren Gleichstrom-Magnetron Sputtern und High Power Impulse Magnetron Sputtering (HIPIMS) werden im Rahmen dieser Arbeit verglichen.

Homogene Schichten wurden durch ein gesintertes  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Target auf Substrate der Nickelbasislegierung IN718 aufgetragen. Dabei wurde der Einfluss der Prozessparameter Kammerdruck, Substrattemperatur und BIAS-Spannung auf das Plasma, die Schichtentwicklung und den daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften der erzeugten Schichten untersucht. Um zu zeigen, dass die Ergebnisse außerhalb des Forschungskontextes reproduzierbar sind, wurde eine Beschichtungsanlage industriellen Maßstabes verwendet.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass durch das HIPIMS-Verfahren, im Vergleich zum Gleichstrom-Magnetron Sputtern, der Metallionenanteil auf etwa 70 % erhöht und die Ionenenergien erheblich gesteigert werden. Dies führt zu Änderungen von Schichtmorphologie und Schichteigenschaften. Beide Sputterverfahren eignen sich generell zur Herstellung von  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schichten in einer industriellen Beschichtungsanlage.

Durch Variation der Herstellungsparameter lassen sich unterschiedliche Gefüge, Eigenspannungszustände und Texturen einstellen. Dadurch werden Haftfestigkeit und Erosionsbeständigkeit der Schicht erheblich verbessert.



## Abstract

In materials science the enhancement of materials properties is an important task. Their continuous improvement is needed, especially for high-performance materials that are subjected to extreme loads. Coatings are very suitable to advance the properties of the bulk material at the surface to protect the substrate against damage caused by wear, corrosion or oxidation. Economic concerns, such as increasing a components' life-time and cost savings can be addressed by applying high quality protective coatings on those materials. Due to the proven good mechanical and chemical properties of sintered  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  bulk material this work focuses on nanostructured  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  coatings. Different methods to sputter the coatings are feasible. This work compares the methods of direct current magnetron sputtering (dcms) and high power impulse magnetron sputtering (hipims) to each other.

In the experimental set-up, homogeneous coatings, produced by a sintered  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  target, are deposited on substrates. As substrate IN718 is chosen because it is a high-temperature resistant nickel base alloy, that is widely used in industry, e.g., for airplane turbines. Thereby the effects of various process parameters are characterized. The analyzed parameters are pressure, substrate temperature and BIAS-voltage. Their influence on plasma, the coatings development and hence the resulting mechanical properties of the produced coatings are determined. An industrial scale coating machine is used to show the applicability and scalability of the research results in production environments.

The experimental results show, that the ion energy distributions are raised significantly by using hipims and the metal ion content is increased up to 70 % compared to the dcms method. This leads to changes in the coating morphology and in the coating's properties. Both sputtering methods are generally applicable for the production of  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  coatings in an industrial scale coating machine. In addition, by varying the process parameters, different microstructures, residual stresses and textures are adjustable. That leads to enhanced adhesion and erosion resistance of the produced coatings.



## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation ohne fremde Hilfe und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt und die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Zudem wurde die Arbeit nicht in der gegenwärtigen oder einer ähnlichen Form an einer anderen Fakultät eingereicht. Auch habe ich weder in der Vergangenheit Promotionsanträge gestellt, noch ist dies aktuell an einer anderen Fakultät der Fall.

Die derzeit geltende Promotionsordnung der Fakultät für Maschinenbau, Elektrotechnik und Wirtschaftsingenieurwesen der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus ist mir bekannt.

Dresden, den 11.03.2011



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Forschung.....</b>	<b>5</b>
2.1	Die Cr <sub>2</sub> AlC-MAX-Phase .....	5
2.1.1	Historische Entwicklung .....	5
2.1.2	Struktur von Cr <sub>2</sub> AlC.....	7
2.1.3	Die Phasen des Cr-Al-C-Systems .....	8
2.1.4	Eigenschaften der Cr <sub>2</sub> AlC-MAX-Phase .....	10
2.2	Beschichtung durch Kathodenzerstäuben.....	12
2.2.1	Historische Entwicklung .....	13
2.2.2	Funktionsprinzip des konventionellen Magnetronsputter-Verfahrens .....	14
2.2.3	Funktionsprinzip des HIPIMS-Verfahrens.....	16
2.2.4	Plasmaeigenschaften im DC- und HIPIMS-Verfahren .....	18
2.2.5	Schichtwachstumseffekte und Schichtmorphologie bei Ionenbeschuss .....	22
2.2.6	Eigenspannungen von PVD-Schichten.....	27
2.2.7	Eigenschaften von HIPIMS-Schichten.....	29
2.2.8	Aktuelle und zukünftige Anwendungen der PVD-Schichten .....	30
2.3	Untersuchung des Erosionsverhaltens .....	30
2.3.1	Einordnung und Ursachen des Erosionsverschleißes.....	31
2.3.2	Modelle und Mechanismen der Erosion von Beschichtungen .....	31
<b>3</b>	<b>Experimentelle Durchführung.....</b>	<b>37</b>
3.1	Versuchsplanung.....	37
3.2	Experimenteller Aufbau und Schichtherstellung.....	37
3.3	Bestimmung der elektrischen Kennlinien .....	40
3.4	Plasmaanalytik zur Untersuchung der Plasmaeigenschaften .....	40
3.5	Verwendete Methoden der Elektronenmikroskopie .....	42
3.6	Analysemethoden der Röntgendiffraktometrie .....	42
3.7	Scratchtest zur Bestimmung der Haftfestigkeit von Schichten .....	49
3.8	Tribometertest zur Bestimmung von Verschleißkennwerten.....	49
3.9	Erosionstest zur Feststellung der Erosionsbeständigkeit.....	50

<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>55</b>
4.1	Plasmauntersuchungen.....	55
4.1.1	Einfluss der technologischen Parameter auf die Pulsgeometrie .....	55
4.1.2	Bestimmung der Bestandteile des Plasmas .....	57
4.1.3	Einfluss der Pulsparameter auf den Ionenanteil.....	59
4.1.4	Einfluss der Pulsparameter auf die Ionenenergieverteilung .....	64
4.2	Schichtentwicklung beim HIPIMS und DC-Sputtern.....	67
4.2.1	Ausbildung der Schichtmorphologien.....	68
4.2.2	Analyse der chemischen Zusammensetzung .....	72
4.2.3	Phasenentwicklung und Optimierung der Cr <sub>2</sub> AlC-MAX-Phase.....	75
4.2.4	Auswertung der mechanischen Schichteigenspannungen.....	82
4.2.5	Auswertung von Texturen der Cr <sub>2</sub> AlC-Schichten .....	86
4.3	Mechanische Eigenschaften der Cr <sub>2</sub> AlC-Schichten .....	88
4.3.1	Schichthaftung bei unterschiedlichen Ätzverfahren.....	88
4.3.2	Schichthaftung in Abhängigkeit der Beschichtungsparameter .....	91
4.3.3	Verschleißbeständigkeit der Cr <sub>2</sub> AlC-MAX-Phase .....	93
4.3.4	Erosionsbeständigkeit von Cr <sub>2</sub> AlC-Schichten .....	97
4.3.5	Konzepte zum Erosionsschutz von Bauteilen .....	112
4.4	Beschichtung von Demonstratoren mit komplexer Geometrie.....	114
4.4.1	Schichtdickenverteilungen auf Demonstratoren .....	115
4.4.2	Verteilung der chemischen Zusammensetzung.....	117
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>125</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>131</b>
<b>7</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>145</b>
<b>8</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>147</b>
	<b>Danksagung.....</b>	<b>151</b>
	<b>Lebenslauf.....</b>	<b>153</b>



### 1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten sind die Anforderungen nach immer leistungsfähigeren Materialien stark gestiegen. Da sich jedoch die Eigenschaften der einzelnen Werkstoffe nicht endlich verbessern lassen, gibt es intensive Forschungen auf dem Gebiet der Werkstoffsysteme. Diese Systeme bestehen aus direkten Verbindungen von Werkstoffen unterschiedlicher Eigenschaften um die jeweiligen Vorteile der Materialien miteinander zu kombinieren. Dadurch wird eine ganze Reihe neuer funktionalisierter Werkstoffsysteme ermöglicht. Ihr Vorteil ist, dass sie an ganz unterschiedliche Einsatzbedingungen angepasst werden können.

Beispielsweise werden metallische Werkstoffe, die über gute dynamische Festigkeitseigenschaften verfügen, an ihren Oberflächen mit keramischen Materialien beschichtet, um einen besseren Schutz gegen Oxidation, Korrosion und hohe Temperaturen zu erreichen [1, 2]. Diese Schutzschichten sind besonders bei Turbomaschinen, wie z.B. in Strahltriebwerken und stationären Gasturbinen [3], von großer Bedeutung. Sie erhöhen die Lebensdauer von thermisch und mechanisch extrem belasteten Komponenten.

Neben dem Schutz von Oberflächen gegen thermische und korrosive Einflüsse ist der Schutz von Komponenten gegen Verschleiß eine wichtige Forschungsfrage [4]. Ziel ist die Verlängerung der Lebensdauer von tribologisch immer stärker belasteten Bauteilen und Werkzeugen, wie beispielsweise Bohrern, Fräsern und Stanzwerkzeugen, um die Wartungskosten infolge von Bauteilverschleiß zu verringern.

Eine besondere Art des Verschleißes ist die Erosion. Sie tritt überall auf, wo infolge von Partikelaufrall und Reibung Material abgetragen wird. Die Entwicklung von erosionsresistenten Oberflächen durch Schutzschichten ist ein recht junges Forschungsgebiet [5]. Dieses Thema ist insbesondere für die Luftfahrtindustrie von großem Interesse, da durch den verstärkten Luftverkehr in Regionen mit hoher Partikelkonzentration in der Luft erhebliche Schäden an Triebwerkskomponenten auftreten können.

Eine mögliche Lösung zur Reduzierung des Erosionsverschleißes auf Triebwerkskomponenten sind Beschichtungen aus MAX-Phasen. Sie zeigten in Laborversuchen schadentolerantes Verhalten [6].

Die Herstellung von MAX-Phasen als Schichtsystem erwies sich in verwandten Arbeiten als problematisch, da sie hohe Beschichtungstemperaturen und orientierte Substrate mit Keimschichten benötigen und nur in einem engen chemischen Kon-

zentrationsbereich stabil sind [7-9]. Ein weiterer Nachteil dieser Ansätze ist ihre Skalierbarkeit bei der Herstellung der MAX-Phasen. Die Herstellung der Schichten ist auf Forschungsanlagen beschränkt und konnte nicht in Beschichtungsanlagen industriellen Maßstabs reproduziert werden [10, 11]. Weiterhin werden nur triviale Flachproben betrachtet, sodass Abschattungen, wie sie bei Bauteilen komplexer Geometrie auftreten können, unberücksichtigt bleiben.

Eine weitere Herausforderung ist der Einsatz des HIPIMS-Verfahrens zur Herstellung von  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schichten. Bislang liegen keine Kenntnisse vor, ob sich mit hohen Metallionenanteilen und -energien die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Phase einstellt und wie sich die Schichtentwicklung bei unterschiedlichen elektrischen Feldern durch die BIAS-Spannung beeinflussen lässt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung von Herstellrouten und die Charakterisierung von Schutzschichten auf Basis der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase für den Einsatz auf mechanisch und thermisch stark belasteten Komponenten. Dabei wird das HIPIMS-Verfahren und das konventionelle Magnetronspputtern mit unterschiedlichen Prozessparametern in einer industriellen Beschichtungsanlage zur Schichtherstellung verwendet. Weitere Ziele sind die Modifikation des Schichtsystems zur Verbesserung von Haftfestigkeit und Erosionsbeständigkeit.

Die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase dient als Schichtmaterial, da sie hervorragende Hochtemperatureigenschaften [12-14] und gute tribologische Eigenschaften besitzt [15]. Sie ist gut bearbeitbar, schadenstolerant [6], thermoschockbeständig, elektrisch und thermisch leitfähig [6], chemisch resistent, hat einen hohen Schwellwert für das Ermüdungsrisswachstum und behält eine hohe Festigkeit bei hohen Temperaturen [14]. Die Herstellung der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Phase als PVD-Schicht ist bislang nur in [6] mit dem konventionellen Magnetronspputtern gelungen. Die vorliegende Arbeit widmet sich fortführenden Untersuchungen zur Herstellung und zu den Eigenschaften des  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schichtsystems.

Für die Schichtherstellung wird das HIPIMS-Verfahren verwendet. Es ist bekannt, dass bei diesem neuartigen Verfahren hohe Metallionenanteile im Plasma vorliegen, woraus sich neue Möglichkeiten für die Beschaffenheit der Schicht ergeben.

Zu diesen Möglichkeiten zählen im Wesentlichen die Modifikation der Schichtmorphologie [16], die Verbesserung der Haftfestigkeit [17] und die Beschichtung abgeschatteter Bereiche auf Bauteilen mit komplexer Geometrie [18].

Nach Voruntersuchungen zur Herstellung der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Phase wurden die Grenzen der Prozessparameter ermittelt und die Versuchsmatrix aufgestellt. Danach erfolgten gemäß der Versuchsmatrix die Probenbeschichtungen.

Darauf folgte die Analyse der elektrischen Pulse, sowie der Ionen und Neutralteilchen im Plasma hinsichtlich Art, Menge und Energie für ausgewählte Beschichtungsprozesse. Dies ist notwendig, um eine Korrelation zwischen Prozessparametern und Plasmaparametern und daraus resultierend zu den Schichteigenschaften herzustellen.

Im Anschluss daran wird die Entwicklung der Schichtsysteme hinsichtlich Schichtmorphologie, chemischer Zusammensetzung, Phasenumwandlungen, mechanischen Eigenspannungen und Texturen untersucht. Dabei wird auf Korrelationen der genannten Eigenschaften zu den Prozessparametern eingegangen.

Darüber hinaus beschäftigt sich diese Arbeit mit mechanischen Eigenschaften der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schichtsysteme. Hier stehen insbesondere die Schichthaftung, die Verschleiß- und Erosionsbeständigkeit im Fokus.

Abschließend werden ausgewählte  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Beschichtungen auf Bauteilen mit komplexer Geometrie betrachtet und hinsichtlich Schichtdicken- und Konzentrationsverteilungen verglichen. Das dient der Evaluierung der Schichtsysteme für die zukünftige Anwendung auf Bauteilen im industriellen Maßstab.



## 2 Stand der Forschung

Dieses Kapitel widmet sich dem aktuellen Stand der Forschung auf dem die nachfolgenden Arbeiten basieren. Als erstes wird die neue Materialklasse der MAX-Phasen vorgestellt und ihre Eigenschaften erklärt. Anschließend werden die beiden Herstellungsverfahren DC-Magnetron Sputtern (DC: Abk. **D**irect **C**urrent) und HIPIMS (**H**igh **P**ower **I**mpulse **M**agnetron **S**puttering) erläutert. Dabei wird auf die Plasmeeigenschaften, die Schichtwachstumseffekte und die daraus resultierenden Schichteigenschaften eingegangen. Der letzte Abschnitt zeigt aktuelle Forschungsergebnisse zum Thema Erosion.

### 2.1 Die Cr<sub>2</sub>AlC-MAX-Phase

Weltweit wird intensiv an neuen und leistungsfähigeren Werkstoffen geforscht [19]. Insbesondere auf dem Gebiet der Dünnschichtsysteme gab es eine ganze Reihe von Entwicklungen im Bereich nanostrukturierter Multilagenschichten [20, 21]. Ein Teilgebiet davon stellen die MAX-Phasen dar, die mit steigendem Interesse von vielen Forschergruppen weltweit als neue Thematik aufgenommen wurden [22].

Grund dafür ist die einzigartige Kombination metallischer und keramischer Eigenschaften in einem Material. Vorteile davon sind unter Anderem sehr gute Schadens-toleranz, hohe Thermoschockbeständigkeit, Steifigkeit, gute Plastizität, einfache maschinelle Verarbeitung, gute elektrische und thermische Leitfähigkeit, sowie chemische Stabilität in oxidierender und korrosiver Umgebung [23-31].

#### 2.1.1 Historische Entwicklung

Entdeckt wurden die MAX-Phasen in den 1960er Jahren von der Gruppe um Jeitschko. Die Forscher fanden über 100 neue Karbide und Nitride [32-36]. Einige dieser Verbindungen können über die Formel  $M_{1+n}AX_n$  beschrieben werden, wobei  $n$  die Werte 1, 2 und 3 annehmen kann [35, 37]. Die drei chemischen Elemente einer MAX-Phase können demzufolge Elementarzellen der Typen 211, 312 und 413 der unterschiedlichen Stöchiometrien  $M_2AX$ ,  $M_3AX_2$  und  $M_4AX_3$  ausbilden.

Die Bezeichnung MAX steht für die drei chemischen Elementgruppen, aus denen sich die Phase zusammensetzt. Dabei ist  $M$  ein Übergangsmetall,  $A$  ein A-Gruppenelement und  $X$  entweder Kohlenstoff oder Stickstoff (siehe Abbildung 1).

IA		<b>M</b>		Übergangsmetall												VIII A											
<b>H</b>	IIA		<b>A</b>		A-Gruppenelement												IIIA		IVA		VA		VIA		VIIA		<b>He</b>
<b>Li</b>	<b>Be</b>	<b>X</b>		Kohlenstoff oder Stickstoff												<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>						
<b>Na</b>	<b>Mg</b>	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>										
<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>	<b>Kr</b>										
<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>	<b>Xe</b>										
<b>Cs</b>	<b>Ba</b>	<b>La</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>	<b>At</b>	<b>Rn</b>										

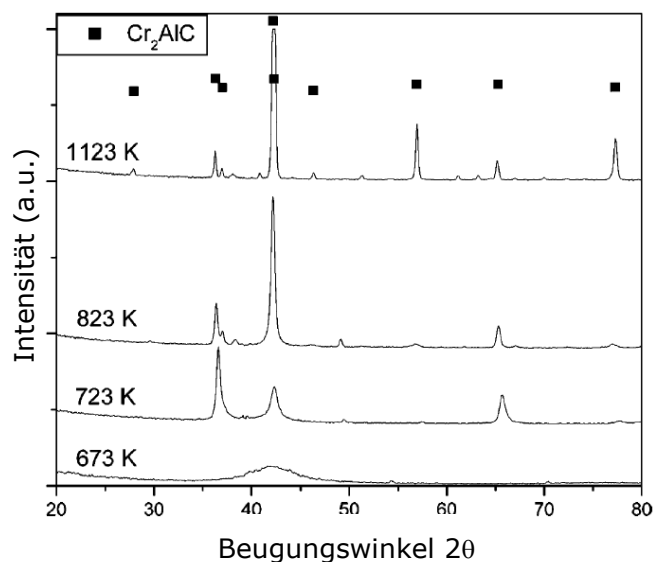
**Abbildung 1:** Periodensystem der Elemente mit den Bestandteilen M, A und X aus denen sich die MAX-Phase zusammensetzt

Im Jahr 1972 gelang es Forschern erstmals die  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ -MAX-Phase als Schicht mit einem CVD-Verfahren bei einer Temperatur von 1200 °C herzustellen und deren Eigenschaften zu charakterisieren [38]. In der Mitte der 1970er Jahre stellten Forscher die MAX-Phasen  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  und  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  pulvermetallurgisch her und führten Untersuchungen durch [27]. Die Herstellung phasenreiner MAX-Phasen in Bulkmaterialien stellte in der Vergangenheit eine Herausforderung dar [39], bis schließlich im Jahr 1996 Barsoum et al. [23, 35] erstmalig die Synthese einer phasenreinen und dichten  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ -MAX-Phase als Bulkmaterial gelang. Infolge dessen begann die intensive Forschung auf dem Gebiet der MAX-Phasen.

Mit dem PVD-Verfahren wurde erstmals im Jahr 2002 die  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ -MAX-Phase auf einer orientierten epitaktischen (111)-TiC-Keimschicht auf einem (111)-MgO-Substrat hergestellt [40]. Die erste Veröffentlichung über die Herstellung der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase nach ihrer Entdeckung in den 1960er Jahren erfolgte erst im Jahr 2004 durch Schneider et al. [35]. Seitdem veröffentlichten viele Gruppen ihre Ergebnisse zur Nutzung von  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  als Bulkmaterial [15, 28, 37, 39, 41-44]. Dieses Material kann durch verschiedene Methoden hergestellt werden, z.B. über das heiß-isostatische Pressen [28, 39], die Salzschnmelzmethode [45] und das Spark-Plasma-Sintern [44]. Als PVD-Schicht wurde die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Phase nur in [6, 46] hergestellt. Die bisherigen Forschungsarbeiten zu  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Bulkmaterial konzentrierten sich auf die Herstellung [28, 37, 39, 44, 47-50], Phasenumwandlung [12, 14, 37, 39, 50-53], Oxidation [12-14, 54, 55], Tribologie [51, 56-58], mechanische [28, 44, 47-49, 59, 60] und physikalische [28, 61] Eigenschaften des Materials.

Methoden zur Herstellung von Cr-Al-C-Schichten sind in [6, 7, 30, 46, 62] beschrieben, wobei in [62] durch das Lichtbogenverdampfen keine  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase erzeugt wird und [7] sich auf die teilweise Substitution von Chrom durch Titan und Kohlenstoff durch Stickstoff konzentriert. Phasenreines  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  wurde nur in [30] durch eine kombinatorische PVD-Beschichtung an ausgewählten Substratpositionen hergestellt. [6, 46] beschreiben wie ein Phasenanteil von über 90 % für  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  durch die Verwendung eines Verbundtargets mit dem PVD-Verfahren in einer homogenen Beschichtung über einen größeren räumlichen Bereich erreicht werden kann.

Ein weiterer Meilenstein in der MAX-Phasensynthese ist die niedrige Herstelltemperatur von 450 °C beim PVD-Verfahren (siehe Abbildung 2) [6, 46], verglichen zu 1400 °C [28, 48, 55], bzw. 1250 °C [37] beim Sintern und 1200 °C [38] beim CVD-Verfahren. In Bezug auf Kornvergrößerung und Phasenumwandlung wirkt sich die niedrige Temperatur besonders schonend auf die zu beschichtenden Bauteile aus.

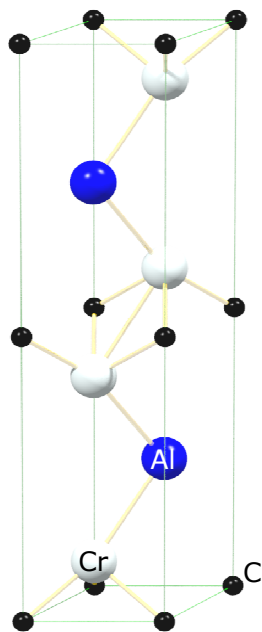


**Abbildung 2:** Röntgenographische Beugungsdiagramme zum Strukturnachweis von hergestellten  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schichten bei unterschiedlichen Substrattemperaturen [6]

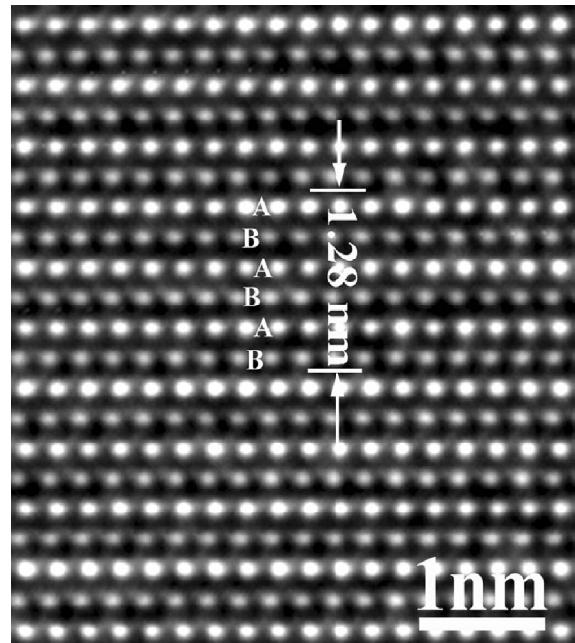
### 2.1.2 Struktur von $\text{Cr}_2\text{AlC}$

Die Elementarzelle von  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ , dargestellt in Abbildung 3, ist hexagonal und gehört zur Raumgruppe  $P6_3/mmc$  mit dem  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  Prototyp [63]. Nach der JCPDS-Datenbank betragen die Gitterparameter  $a = 2,86 \text{ \AA}$  und  $c = 12,82 \text{ \AA}$ . Daraus ergibt sich theoretisch eine Dichte von  $5,229 \text{ g/cm}^3$  [28]. Diese kann bei unterschiedlichen Gitterparametern infolge von Eigenspannungen oder Mischkristallbildung [30] in der Praxis geringfügig abweichen. Durch Translation der Elementarzelle entsteht ein

regelmäßiges Gitter mit Fernordnung, wie es auch real mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie beobachtet werden kann (siehe Abbildung 4).



**Abbildung 3:** Modell der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Elementarzelle; Chrom grau, Aluminium blau und Kohlenstoff schwarz



**Abbildung 4:** HRTEM-Aufnahme von  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  mit Einstrahlrichtung parallel zur  $[1210]$ -Richtung [64]

In beiden Abbildungen befinden sich die Atomlagen mit metallischem Charakter (Verbindungen von Cr-Al-Cr-Lagen) und keramischem Charakter (Verbindungen von Cr-C-Cr-Lagen) in horizontaler Ausrichtung. Diese selbstorganisierte Strukturausbildung während der Herstellung ist eine Besonderheit von MAX-Phasen und geschieht infolge des atomaren Gitteraufbaus der Elementarzelle. Das Ergebnis ist ein Nano-Verbundwerkstoff, der auch als Nanolaminat [10] bezeichnet werden kann. Bei der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Phase gibt es nach [65] gute Ankopplungen der Cr-C-Lagen an die Al-Lagen. Hinzu kommt, dass die Ladungsträgerdichte zwischen den jeweiligen Cr-C-Lagen trotz eingeschobener Al-Lage so hoch ist, wie bei einer reinen Cr-C-Verbindung [65]. Die Bindung ist dadurch so stark wie bei Cr-C. Für  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  beträgt beispielsweise das Kompressionsmodul mit 230 GPa etwa genauso viel wie für Cr-C. Dieser Wert ist sehr hoch im Vergleich zu den anderen MAX-Phasen  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  (165 GPa),  $\text{V}_2\text{AlC}$  (200 GPa) und  $\text{Hf}_2\text{AlC}$  (155 GPa).

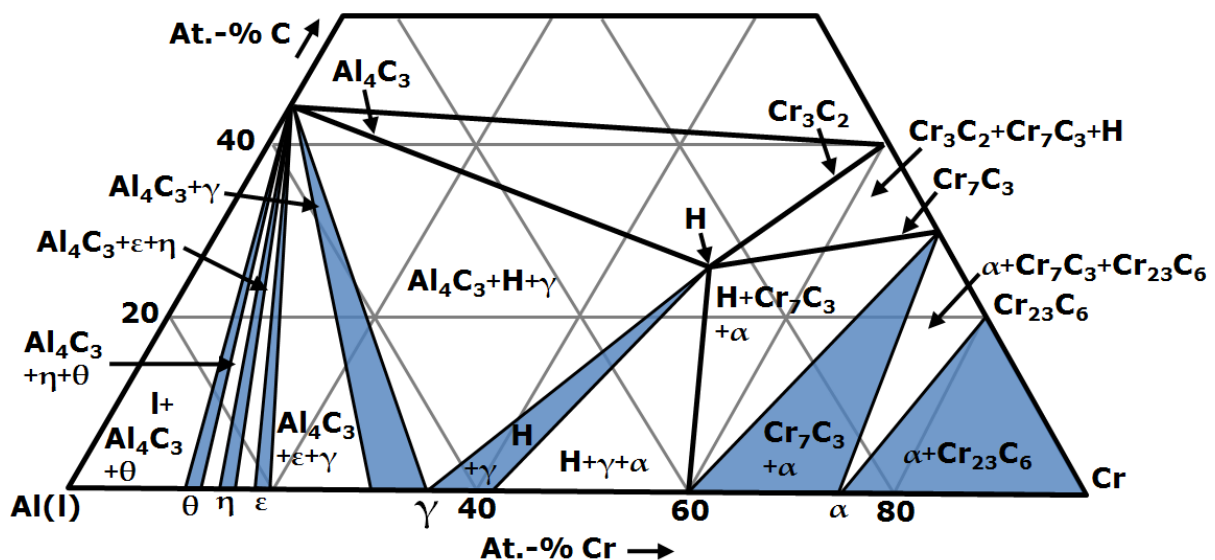
### 2.1.3 Die Phasen des Cr-Al-C-Systems

Das komplexe Karbid  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  wird in der Literatur [27, 66] auch als H-Phase bezeichnet, wobei H-Phase nach [27, 28] für die Hägg-Phase steht. Diese ist nach der



Definition in [67] auf S. 147 eine Phase hoher Raumerfüllung und zeichnet sich durch eine hohe Stabilität aus. Die relativ hohe Stabilität in Bezug auf die binären Chromkarbide wird in [68] bestätigt.  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  steht nicht wie  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  mit der Perovskit-Struktur ( $\text{Ti}_3\text{AlC}$ ) in Konkurrenz. Das wirkt sich stabilisierend auf die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Phase aus.

Bei einer Temperatur von 800 °C liegt  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  in Koexistenz mit  $\beta\text{-Cr}_2\text{Al}$  und Graphit vor und bei 1000 °C ist  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  im Gleichgewicht mit  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\gamma\text{-Cr}_5\text{Al}_8$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  und Chrom (in fester Lösung mit Aluminium) [68] (siehe Abbildung 5).



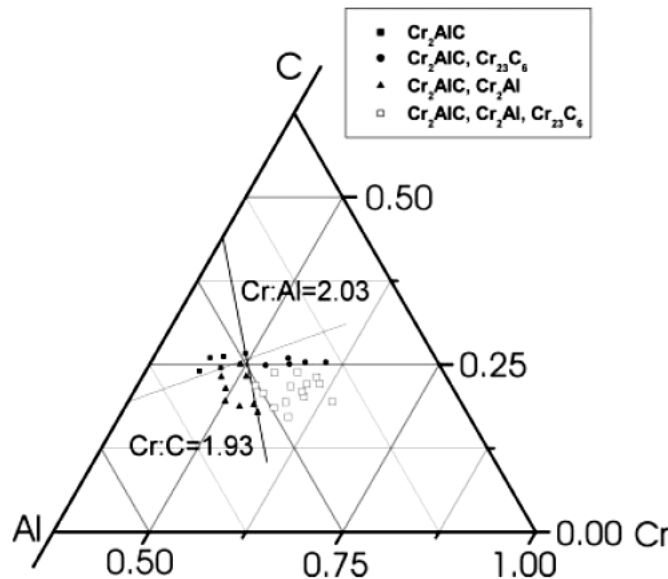
**Abbildung 5:** Isothermer Schnitt im ternären Phasendiagramm des Cr-Al-C-Systems, wärmebehandelt bei 1000 °C nach [68]

Einphasiges  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  wird nach [30] bei einem Chrom : Kohlenstoff-Verhältnis von 1,72 bis 1,93 und Chrom : Aluminium-Verhältnis von 1,42 bis 2,03 für konventionelle PVD-Schichten bei einer Herstelltemperatur von 850 °C erreicht (Abbildung 6).

Ist der Chromgehalt zu hoch, können nach [30] beim Magnetronspalten die zusätzlichen Phasen  $\text{Cr}_2\text{Al}$  und  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  bzw. nach [62] beim Lichtbogenverdampfen  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  und  $\text{Al}_8\text{Cr}_5$  in der Schicht entstehen. Die Inkompatibilität dieser Ergebnisse mit dem isothermen Schnitt im ternären Phasendiagramm wird durch die Entstehung von metastabilen Phasen bei der Abscheidung aus der Dampfphase begründet [30].

Nach der Herstellung zeichnet sich die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase als sehr hochtemperaturstabil, oxidationsbeständig [12, 13] und korrosionsbeständig aus. Sie beginnt erst bei einer Temperatur von 800 °C mit Sauerstoff zu reagieren. Dieser Wert liegt um 400 °C höher als bei anderen ternären Übergangsmetallaluminiumcarbiden [55]. Im Allgemeinen zerfallen MAX-Phasen in inerter Atmosphäre inkongruent in M-X Ver-

bindungen und A-reiche Schmelzen [15, 27]. Das bedeutet für  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ , dass es sich bei hohen Temperaturen zu Chromcarbid und Aluminiumschmelze umwandelt.



**Abbildung 6:** Ternäres Cr-Al-C-Phasendiagramm mit den identifizierten Phasen  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  und  $\text{Cr}_7\text{Al}$  bei einer Substrattemperatur von 850 °C [30]

In einer Sauerstoffatmosphäre wandert das schmelzflüssige Aluminium an die Oberfläche und bildet eine schützende Aluminiumoxidschicht [14, 55]. Gleichzeitig diffundiert Sauerstoff in die Oberfläche hinein und kann  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bilden, falls Chrom nicht in das wesentlich stabilere Chromkarbid gebunden wird [12]. Durch die Anreicherung von Aluminium an der Oberfläche entstehen aluminiumverarmte Bereiche unter der Oberfläche in denen sich die Chromcarbide  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  bzw.  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  bilden [12, 14]. Nach [14] ist es auch möglich, dass sich der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff unter Beachtung des Boudouard-Gleichgewichtes zu Kohlenmonoxid verbindet und als Gas aus der Schicht heraus diffundiert.

#### 2.1.4 Eigenschaften der $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase

Die besonderen Eigenschaften der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase resultieren aus der Kombination von metallischen und keramischen Charakteristika, die ihren Ursprung in der inneren Struktur der Elementarzelle, den chemischen Bindungen und der Valenzelektronenkonzentrationsverteilung haben [12].

Durch ab initio Berechnungen an  $\text{M}_2\text{AlC}$ -Verbindungen hat [65] eine Korrelation zwischen den chemischen Bindungen und den elastischen Eigenschaften festgestellt, wobei mit stärkeren Bindungen die elastischen Moduli wie das Kompressionsmodul erhöht werden. In der Gruppe der  $\text{M}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase, bei der das M für Ti, V, Cr,

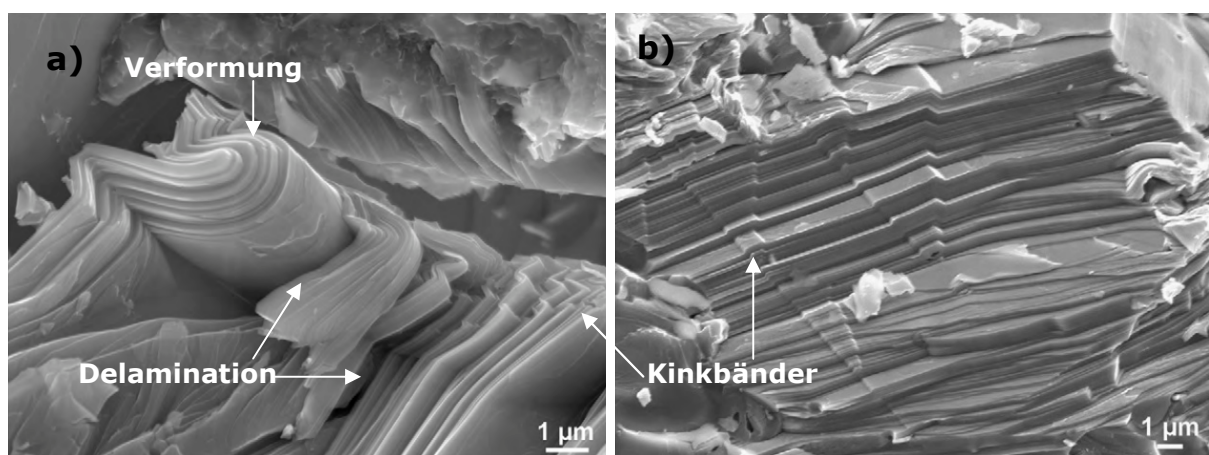
Nb und Ta steht, hat  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  die größten Werte für Schubmodul (116 GPa) [12], Elastizitätsmodul (278 - 288 GPa) [49] und Kompressionsmodul (230 GPa) [65] als Folge der stärksten M-C-Bindungsenergie [69].

Weitere gute mechanische Eigenschaften für gesintertes Bulkmaterial bei Raumtemperatur sind die Wechselfestigkeit (378 - 555 MPa), Biege-wechselfestigkeit (305 MPa) und die Druckfestigkeit (625 - 1159 MPa) [28, 48, 55, 59, 70]. Die Vickershärte von  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  beträgt zwischen 5,2 [48] und 5,5 [12], was einer Universalhärte von etwa 3,5 GPa entspricht. Dieser Wert ist ähnlich wie bei  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  und weiteren MAX-Phasen [28].

$\text{Cr}_2\text{AlC}$  ist elektrisch ( $1,4\text{-}2,3 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ) und thermisch ( $17,5 - 22,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) leitend [23, 28, 55, 71], ähnlich einem hochlegiertem Stahl oder reinem Titan und kann gut verarbeitet werden [12, 23]. Als quasi-Keramiken sind damit MAX-Phasen im Allgemeinen auch schadenstollerant und thermoschockbeständig [25, 72]. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  beträgt  $13,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [14, 28], was ideal mit Stahl, Nickel und Titan übereinstimmt.

Das hohe schadenstolerante Verhalten der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase resultiert aus energieabsorbierenden Schadensmechanismen wie Verformung, Delamination, Ausbeulen, Ausbildung von Kinkbändern und Rissablenkung, die in [70] beschrieben und in Abbildung 7 zu sehen sind. Der Mechanismus der Ausbildung von Kinkbändern in Schichtstrukturen ist in [73-75] erläutert.

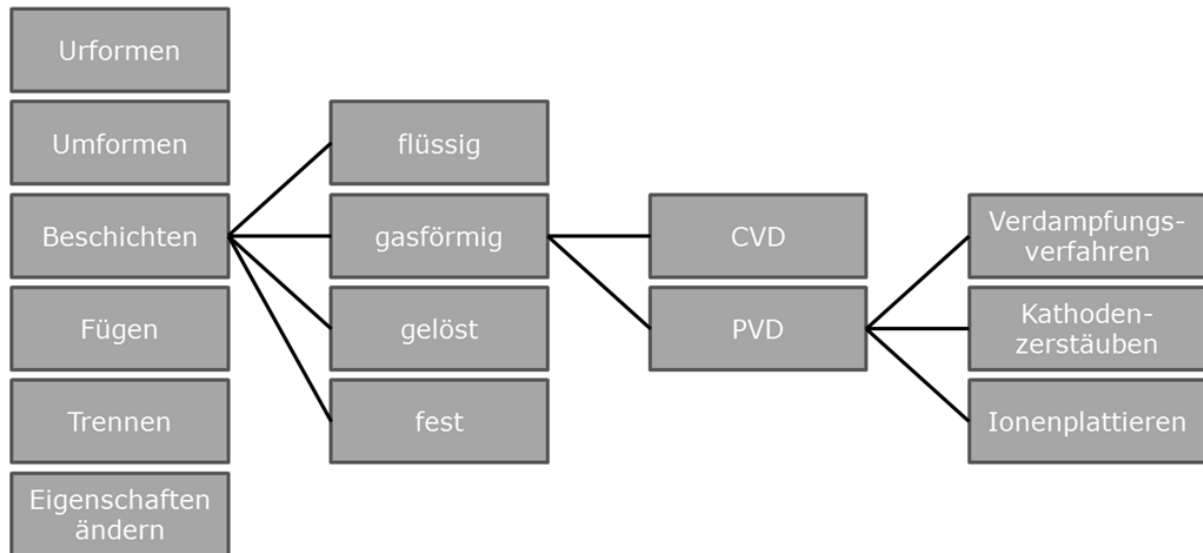
Abschließend sei noch angemerkt, dass auch in nahezu dichten (98 %) Bulk-Materialien die Anzahl der Poren bedingt durch den Sinterprozess sehr hoch ist [45, 47, 59]. Dadurch können insbesondere die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden.



**Abbildung 7:** a) und b) Elektronenmikroskopische Aufnahmen mit Schadensmechanismen der  $\text{Cr}_2\text{Al}(\text{Si}_{0,2})\text{C}$ -MAX-Phase mit 3,5 At.-% gelöstem Silizium [70]

## 2.2 Beschichtung durch Kathodenzerstäuben

Das Beschichten ist neben dem Urformen, Umformen, Trennen, Fügen und Ändern der Stoffeigenschaften ein Fertigungsverfahren nach DIN 8580. Es wird nach dem Ausgangszustand des aufzubringenden Materials in Beschichtungsverfahren mit gasförmigen, flüssigen, gelösten und festen Zuständen eingeteilt (Abbildung 8).



**Abbildung 8:** Einordnung des Kathodenzerstäubens in die Fertigungs- und Beschichtungsverfahren

Das PVD-Verfahren (Physical Vapour Deposition), auch physikalische Dampfphasenabscheidung genannt, gehört in die Gruppe der Beschichtungsverfahren mit gasförmigem Ausgangszustand der schichtbildenden Materialien. Es unterteilt sich in Verdampfungsverfahren, Kathodenzerstäuben und Ionenplattieren. Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf zwei Varianten des Kathodenzerstäubens (engl. sputtern), dem konventionellen Gleichstrom-Magnetronsputtern (auch DC-Sputtern genannt, engl. Direct Current) und dem HIPIMS-Verfahren (High Power Impulse Magnetron Sputtering), das oft auch als HPPMS (engl. High Power Pulse Magnetron Sputtering) bezeichnet wird.

Die folgenden Abschnitte gehen auf die historische Entwicklung des Magnetron-sputter- und HIPIMS-Verfahrens ein, zeigen deren Funktionsprinzip, Schichtwachstumseffekte und Morphologiebeeinflussung durch Ionenbeschuss, sowie Eigenschaften und Anwendungen der Verfahren.

### 2.2.1 Historische Entwicklung

Die Ursprünge des Kathodenzerstäubens sind bereits im Jahr 1852 zu finden, als Grove eine metallische Abscheidung entdeckte, die von einer Kathode während einer Glimmentladung verdampft wurde [4, 76, 77]. Fünf Jahre später experimentierte Faraday mit explodierenden sicherungsähnlichen Metalldrähten in einer inerten Atmosphäre und stellte durch physikalische Verdampfung des Drahtes dünne Schichten her [4, 78]. Seine Ergebnisse wurden bereits 1877 angewendet, um durch dieses Sputterverfahren Spiegel herzustellen [4].

Erste Experimente zur magnetverstärkten Glimmentladung wurden von Penning im Jahr 1936 durchgeführt [79]. Er legte in seinen Untersuchungen zu Zündspannung, Gasdruck und Elektronenbewegungen in magnetischen Feldern den Grundstein für das Magnetronsputtern. Später in den 1960er Jahren wurden von Kay et al. die Erkenntnisse zu den Magnetfeldern weiterentwickelt und gezielt als Magnetronsputtern für den Einsatz in der Dünnschichtsynthese untersucht [80-82]. Dabei gelang es ihm das Plasma durch Magnetfelder so zu beeinflussen, dass der Sputtervorgang effizienter wurde.

Der kommerzielle Einsatz des DC-Magnetronsputterns von Metallen, Legierungen und keramischen Materialien startete bald darauf und ist seit den späten 1970er Jahren ein wichtiges Werkzeug für die Herstellung dekorativer Schichten [83, 84].

Ein weiterer Meilenstein des Magnetronsputterns wurde 1972 von Mattox et al. gelegt. Die Forscher stellten fest, dass durch das Anlegen einer hohen negativen BIAS-Spannung am Substrat ein hoher Ionenstrom zum Substrat fließt. Dadurch werden die Schichten einerseits dichter und andererseits verändert sich ihre kolumnare Struktur [85].

Diesen Effekt griffen Harper et al. auf und untersuchten die Wachstumsmechanismen der Dampfphasenabscheidung bei gleichzeitigem Beschuss der Oberfläche mit Ionenstrahlen aus separaten Ionenquellen [86-88]. Ergänzt wurden ihre Forschungsarbeiten durch die Untersuchung des Ionenstrahlätzens [89]. Die höhere Qualität der Schichten, die niedrigeren Synthesetemperaturen und die gute Regulierbarkeit der Schichteigenschaften über die Energie der beschleunigten Edelgasionen weckten das Interesse vieler Forschungsgruppen an der Technologie [90-92].

Beim Magnetronsputtern fehlt jedoch die Möglichkeit, die Targetatome des zerstäubten Materials zu ionisieren, um diese gleichfalls auf das Substrat zu beschleunigen oder durch elektromagnetische Felder abzulenken. Die Anwender forderten auch

eine einfachere technologische Umsetzung, um eine höhere Ionisation in Beschichtungsanlagen mit industriellem Maßstab einsetzen zu können.

Diese Anforderungen wurden mit Hilfe von Hochleistungspulsen im HIPIMS-Verfahren, dass Kouznetsov et al. 1999 einführten [93], erfüllt. Seitdem arbeiten viele Forschergruppen mit der vielversprechenden Technologie, um bekannte Schichten zu verbessern und neue Schichtsysteme für den industriellen Einsatz zu entwickeln [94]. Wesentliche Ergebnisse wurden durch Helmersson et al. in einem Übersichtspapier zusammengefasst [95].

Die folgenden Abschnitte gehen näher auf die Funktionsprinzipien des konventionellen Magnetronsputter-Verfahrens und auf das HIPIMS-Verfahren ein.

### **2.2.2 Funktionsprinzip des konventionellen Magnetronsputter-Verfahrens**

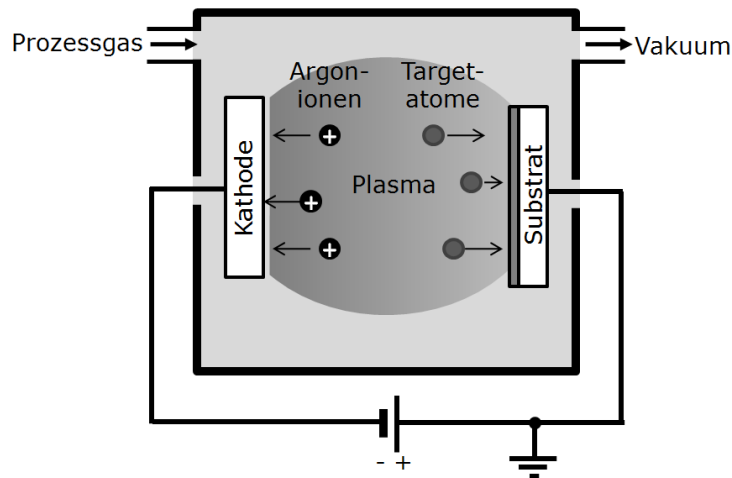
Das Magnetronsputtern ist eine Variante des Kathodenzerstäubens und übergeordnet ein PVD-Verfahren. Daher soll zunächst allgemein das PVD-Verfahren und das Kathodenzerstäuben erklärt werden, bevor das Magnetronsputtern im Speziellen erklärt wird.

Das PVD-Verfahren ist ein technisches Herstellungsverfahren für metallische und keramische Schichten. Unter Vakuum wird durch physikalische Einwirkung, Material von einer Quelle, die auch Target oder Kathode genannt wird, in die Dampfphase überführt. Anschließend wird das Material wieder auf dem zu beschichtenden Substrat oder Bauteil kondensiert.

Man unterscheidet dabei die Überführung des Kathodenmaterials in die Dampfphase in Verdampfen, infolge der Absorption thermischer Energie und in Kathodenzerstäuben, bei dem durch den Beschuss energiereicher (schneller) Ionen Atome aus der Kathodenoberfläche herausgelöst werden [4, 96, 97].

Der Ablauf des Kathodenzerstäubens beginnt bei niedrigen Drücken unter der Anwesenheit eines Prozessgases mit dem Zünden des Plasmas. Dabei wandern Elektronen von der Kathode in Richtung Anode bzw. Substrat, wobei durch Stoßionisation die Prozessgase, z.B. Argon, Krypton und Stickstoff, positiv geladen werden und je ein weiteres Elektron frei gesetzt wird. Die positiv geladenen Ionen z.B. Argonionen werden dann auf die negativ geladene Kathode beschleunigt. Durch die Kollision mit den Targetatomen werden diese zerstäubt (abgelöst) und können sich, wie in Abbildung 9 dargestellt, als größtenteils neutrale Targetatome frei im Plasma bewegen. Treffen diese auf die Oberfläche des Substrates, können sie adsorbiert werden

und bilden durch weitere Anlagerungen nach Keimbildung und Inselwachstum schließlich eine Schicht [4, 96-98].



**Abbildung 9:** Vereinfachter schematischer Aufbau einer Sputter-Beschichtungsanlage

Eine Weiterentwicklung des Kathodenzerstäubens ist das Magnetronputtern, bei dem in der Kathode hinter dem Targetmaterial starke Permanentmagnete angebracht sind. Diese bilden ein Magnetfeld aus, das sich mit dem elektrischen Feld überlagert und Elektronen bevorzugt in Targetnähe „gefangen“ hält. Die höhere Dichte an Elektronen führt zu häufigeren Kollisionen mit Atomen des Prozessgases, wodurch der Ionisationsprozess verstärkt und ein dichteres Plasma in Targetnähe erzeugt wird [83, 99]. Der elektrische Strom ist dadurch ein bis zwei Größenordnungen höher und die elektrische Spannung entsprechend niedriger [4, 96-99]. Die höhere Ionisierung bietet die Vorteile einer verbesserten Sputtereffizienz, einer höheren Sputterrate und ermöglicht deutlich niedrigere Prozessdrücke [4, 80, 81, 96-98].

Ein niedriger Prozessdruck reduziert wiederum die Streuung der Teilchen auf dem Weg zum Substrat, wodurch die kinetische Energieübertragung der Teilchen beim Aufprall auf die wachsende Schicht höher ist. Die Folge ist eine Steigerung der Adatommobilität, die nach [98] Einfluss auf die Schichtmorphologie ausübt. Diese führt zu dichteren Schichten mit geringerer Porosität. Bei einem Prozessdruck von beispielsweise 290 mPa ist die mittlere freie Weglänge für ein Elektron, das bei einer Kollision mit einem Teilchen ein Ion erzeugt 70 nm [100].

Dichtere Schichten können darüber hinaus über die BIAS-Spannung, die auch elektrische Vorspannung am Bauteil oder Tischspannung genannt wird, beeinflusst werden. Beim Beschichten liegt sie in der Regel zwischen -60 V und -120 V und bewirkt eine Beschleunigung von Targetionen und Prozessgasionen auf die Substratoberfläche. Bei der Kollision mit der Schicht kann die kinetische Energie an Schichtatome

übertragen werden, sodass die mobileren Schichtatome poröse Strukturen verringern und Gitterfehler ausheilen [4, 98].

### 2.2.3 Funktionsprinzip des HIPIMS-Verfahrens

Das HIPIMS-Verfahren ist in seiner Funktionsweise ähnlich dem Magnetronspattern, das im vorhergehenden Abschnitt erläutert wurde. Es unterscheidet sich jedoch vom konventionellen Gleichstromspattern durch den gepulsten Verlauf der Strom- und Spannungskennlinien. Die Leistungspulse, die an Stelle der DC-Leistung verwendet werden, können mindestens um den Faktor 100 höher sein, was einer Leistungsdichte bis zu 3 kW/cm<sup>2</sup> auf dem Target entspricht [17, 101], verglichen zu weniger als 20 W/cm<sup>2</sup> beim DC-Sputtern [93, 95, 100].

Die Frequenz der Pulse liegt dabei zwischen 0,1 und 2 kHz [93]. Im Vergleich zu anderen Verfahren, wie dem Mittelfrequenz-, Radiofrequenz- oder Hochfrequenz-Sputtern ist das sehr niedrig. Die Einschaltdauer des Pulses ist wegen der starken thermischen Belastung niedrig und liegt zwischen 1 und 10% [93, 102].

	DC-Magnetronspattern	HIPIMS-Verfahren
Leistungsdichte	<20 W/cm <sup>2</sup>	3000 W/cm <sup>2</sup>
Frequenz	keine	0,1 bis 2 kHz
Einschaltdauer	100 %	1 bis 10 %
Elektronendichte	10 <sup>15</sup> m <sup>-3</sup>	10 <sup>19</sup> m <sup>-3</sup>
Targetionenanteil	~ 1 %	bis 90 %
Ablenkung Targetteilchen	nicht möglich	möglich

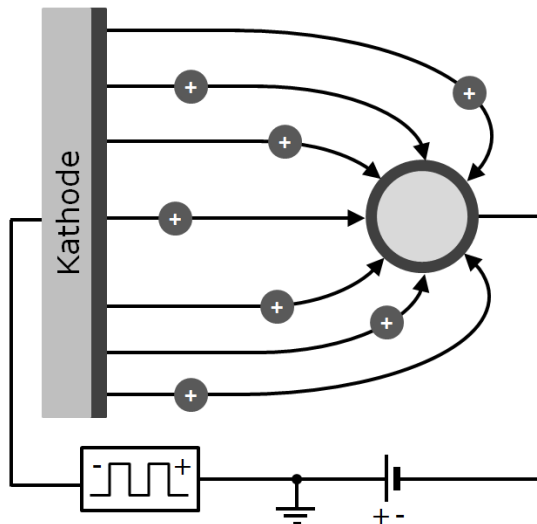
**Tabelle 1:** Vergleich von DC-Magnetronspattern und HIPIMS-Verfahren

Durch die hohe Stromstärke des Pulses kann die Elektronendichte im Plasma von 10<sup>15</sup> m<sup>-3</sup> für konventionelles DC-Magnetronspattern auf über 10<sup>19</sup> m<sup>-3</sup> für HIPIMS gesteigert werden [94, 101]. Dies führt zu einer hohen Kollisionswahrscheinlichkeit zwischen Elektronen und gesputterten Atomen. Daraus resultiert die hohe Ionisation und Mehrfachionisation bei Prozessgas- und Targetionen [93, 103, 104] im Vergleich zu nur 1 % beim konventionellen DC-Magnetronspattern [105]. Mit dem HIPIMS-Verfahren können Ionisierungsgrade für Chrom in Höhe von 30% bei 3kW/cm<sup>2</sup> [103, 106] und für Titan sogar bis 90% [95] erreicht werden.

Ein großer Vorteil, der sich aus den elektrisch geladenen Teilchen ergibt, ist die Möglichkeit, Einfluss auf die Targetionenbewegung durch elektrische oder magnetische Felder zu nehmen [101, 107]. Abbildung 10 zeigt, dass die BIAS-Spannung die Bewegungsrichtung der Ionen ändern kann um abgeschattete Bereiche zu beschichten.



Die elektrischen Felder ermöglichen aber auch eine Änderung der kinetischen Energie der Ionen. Das führt zu Struktur- und Eigenschaftsänderungen in der Schicht [95]. Sehr hohe Ionenanteile und -energien können zum Ionenimplantieren oder Ionenätzen der Schicht bzw. des Substrates führen [95, 106].



**Abbildung 10:** Vereinfachte, schematische Darstellung der Ionenbewegung beim HIPIMS-Verfahren durch Anwesenheit einer BIAS-Spannung von separater Spannungsquelle; Pluspole der HIPIMS-Leistungsversorgung und BIAS-Spannungsquelle sind geerdet

Ein Nachteil der hohen Ionenanteile ist der unerwünschte Effekt des Selbstsputterns, bei dem die Targetionen am Sputterprozess teilnehmen und auf die Kathode beschleunigt werden [83, 100, 105]. Dabei können sie in das Target implantiert werden und gehen somit für eine Abscheidung am Substrat verloren. Dies ist ein Grund für die deutlich geringere Sputtereffizienz bzw. Abscheiderate beim HIPIMS [100], die etwa 30 % vom konventionellen Magnetronsputtern beträgt [94].

Ein anderer Grund für die geringe Abscheiderate am Substrat ist nach [94, 100], dass die Ionen auf ihrem Weg zum Substrat durch eine Querkraft infolge des Stromflusses von Kathode zur Anode, in Richtung der Kammerwände abgelenkt werden. An den Kammerwänden liegt eine bis zu 25 % höhere Abscheiderate vor. Nach [107] kann durch ein externes magnetisches Feld die Abscheiderate im Zentrum um 80 % erhöht werden.

Die wesentlichen Einflussgrößen bei der Erzeugung eines hochenergetischen Ionenstromes im HIPIMS-Verfahren sind die Targetmaterialien, der Prozessdruck und der Strom bei der Entladung des Pulses. Nach [100] findet man bei einem geringen Druck von 290 mPa deutlich energiereichere Ionen als bei 2700 mPa. Hohe Drücke

führen hingegen zu einer Thermalisierung der schnellen Ionen, das zu einer starken Ausprägung des niederenergetischen Peaks um die 0 eV führt [100].

Wenn ein hoher elektrischer Pulsstrom bei der Entladung fließt, steigen die Ionenanteile ebenfalls. Höhere Pulsströme wirken sich positiv auf die Abscheiderate aus, die mit den Pulsströmen steigt. Dies ist zu unterscheiden von der Sputtereffizienz, die mit steigender mittlerer Targetleistungsdichte fällt.

### 2.2.4 Plasmaeigenschaften im DC- und HIPIMS-Verfahren

Dieser Abschnitt geht näher auf den Begriff des Plasmas ein, beschreibt mögliche Untersuchungsmethoden, erläutert seinen Zusammenhang mit der Strom-Spannungs-Charakteristik und zeigt die Unterschiede der Plasmen des DC-Magnetronsputters und des HIPIMS-Verfahrens auf.

Der Begriff Plasma wurde durch Langmuir [108] geprägt, als er das Verhalten von ionisierten Gasen beschrieb. Dabei stellte er fest, dass es sich in den Eigenschaften von nichtionisierten Gasen unterschied. Da es ebenfalls keine Übereinstimmungen mit Flüssigkeiten und Feststoffen gab, wurde das Plasma zum vierten Aggregatzustand erklärt. Im Vergleich zu den anderen Aggregatzuständen sind ionisierte Gase keine Seltenheit, denn wenn man alle Massen im Universum betrachtet, so existiert 99 % der Materie in Form von Plasma [4].

Das Plasma kann weitestgehend als ein schwach ionisiertes, quasineutrales Gas beschrieben werden, das ein kollektives Verhalten in Anwesenheit elektromagnetischer Felder zeigt und aus Elektronen, Ionen, neutralen Atomen und Molekülen besteht [4]. Es wird durch eine Plasmahülle überall dort begrenzt, wo es auf Feststoffe wie Kammerwände, Substrate oder Kathoden trifft [109].

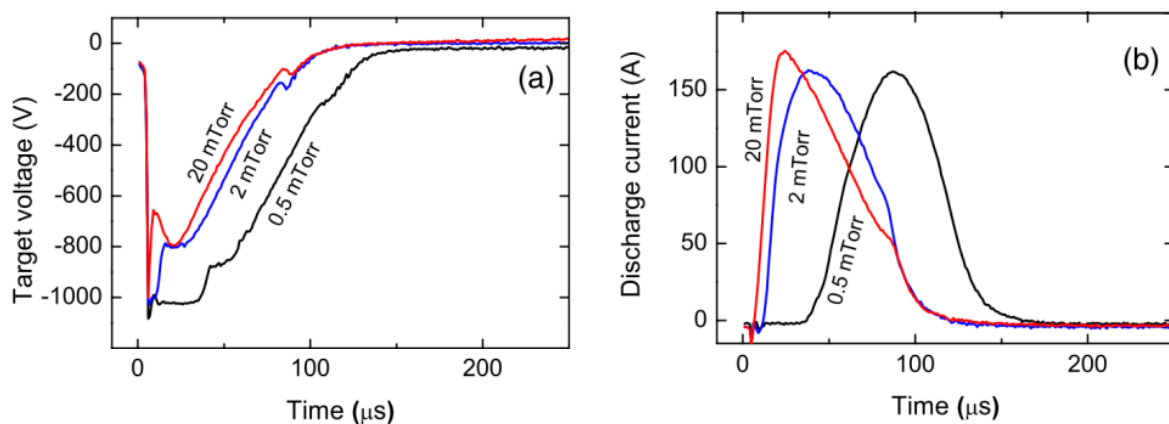
Im Vergleich zu neutralen Gasen ist es elektrisch leitfähig. Es entsteht durch Kollisionen der Plasmateilchen untereinander bzw. mit anderen Teilchen (z.B. Substratatomen). Bei der Kollision muss so viel kinetische Energie übertragen werden, wie das jeweilige Atom zur Ablösung eines seiner Elektronen benötigt [4]. Diese Energie wird als Ionisierungsenergie beschrieben.

Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 auf S. 14 beschrieben, werden durch das elektrische Feld die Elektronen zur Anode und die positiven Ionen zur Kathode beschleunigt. Dies führt zu weiteren Kollisionen, wobei erneut Elektronen und Ionen entstehen können. Tritt der umgekehrte Fall ein, dass ein Elektron auf den freien Platz in der Hülle eines Ions zurückspringt (Rekombination), wird dieses wieder neutralisiert und die frei werdende Ionisierungsenergie in Form eines Lichtquants mit definierter

Energie ausgesendet [4]. Das führt zu einem sichtbaren, charakteristischen Leuchten des Plasmas. Eine vertiefte, mathematisch-physikalische Darstellung von HIPIMS-Plasmen findet sich in [110].

Die Untersuchung von HIPIMS-Plasmen erfolgt im Wesentlichen mit Quadrupolmassenspektroskopie [101, 111-113], optischer Emissionsspektroskopie (OES) [100, 114-117] und mit Langmuirsonden [118-121]. Jedes dieser Geräte hat seinen bevorzugten Einsatz, sodass sie sich in ihren Fähigkeiten gegenseitig ergänzen. Mit dem Massenspektrometer können Masse, kinetische Energie, Ladung und Mengenanteil von geladenen und ungeladenen Teilchen an einem festen Punkt im Plasma bestimmt werden. Das OES bietet die Möglichkeit einer berührungsfreien Messung des Plasmas mit einer räumlich aufgelösten Verteilung von Ionenspezies und deren Anteilen [113]. Mit der Langmuirsonde können Plasmaparameter gewonnen werden, die nicht durch Spektroskopie messbar sind, wie die Elektronentemperatur, Plasma- und Floatingpotential, die Plasmadichte und die Elektronenenergieverteilungsfunktion [122].

Die Entstehung und Auflösung des Plasmas während eines HIPIMS-Pulses wird im Wesentlichen von der elektrischen Spannung  $U$ , dem elektrischen Widerstand  $R$  des Targets, der Kapazität des Kondensators in der Leistungsversorgung und dem Kammerdruck  $p$  vorgegeben. Nachdem eine Spannung zwischen Kathode und Anode anliegt (Abbildung 11 a)), beginnt das Plasma sich aufzubauen. Der elektrische Entladungsstrom  $I$  steigt währenddessen stark an (siehe Abbildung 11 b)).

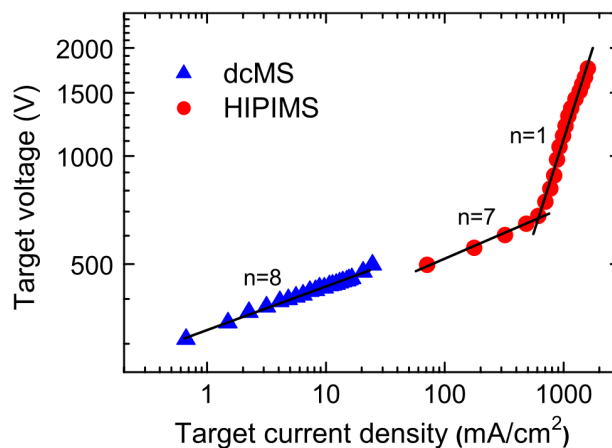


**Abbildung 11:** Strom und Spannungsverlauf bei unterschiedlichen Drücken aus [95] nach [123]

Je höher der Druck in der Beschichtungskammer ist, desto mehr Ladungsträger werden erzeugt und desto stärker steigt der Entladungsstrom an. Die elektrische Spannung wird dadurch abgebaut. Der Strompuls beginnt umso später, je geringer der

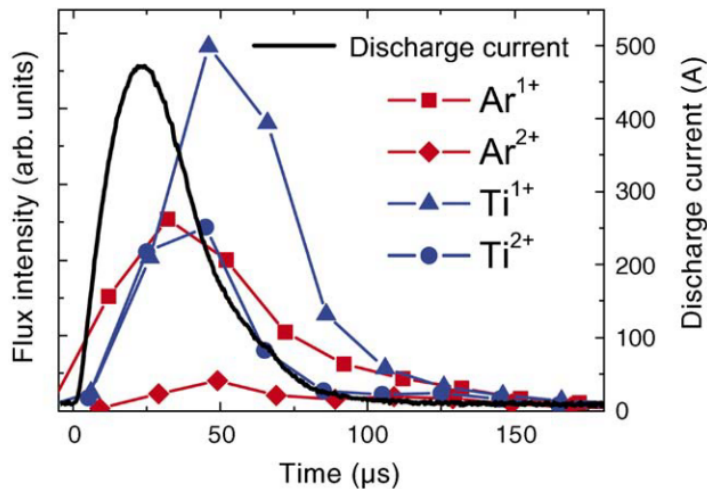
Arbeitsdruck ist. Unterhalb einer bestimmten Spannung geht die Häufigkeit der Ionisation zurück, womit auch der Entladungsstrom fällt (siehe Abbildung 11 b)) [95]. Die Strom-Spannungs-Charakteristik in Abbildung 12 erfolgt nach dem Potenzgesetz  $I \sim U^n$  mit dem Exponent  $n$ , der Werte zwischen 5 und 15 annehmen kann. Ursachen für niedrige  $n$ -Werte im normalen Operationsmodus (bis 600 mA/cm<sup>2</sup>) sind ein geringer Kammerdruck bzw. ein schwaches Magnetfeld. Oberhalb von 600 mA/cm<sup>2</sup> liegt ein weiterer Operationsmodus vor, bei dem der Exponent auf eins fällt. Die plötzliche Reduzierung deutet darauf hin, dass die „gefangenen“ Sekundärelektronen das Magnetfeld vor der Kathode aufgrund höherer kinetischer Energie verlassen können und somit sich ihre Teilnahme an der Ionisation verringert. Dies bewirkt einen geringeren Anstieg des Stromflusses [95, 103].

Räumlich und zeitlich aufgelöste Elektronendichteverteilungen in [120] zeigen, dass sich während eines HIPIMS-Pulses direkt vor der Kathode etwa zehnmal mehr freie Elektronen aufhalten, als 10 cm entfernt davon. Nach dem Ende des elektrischen Pulses verringert sich die Elektronendichte allmählich über eine Dauer von mehreren hundert Mikrosekunden [120].



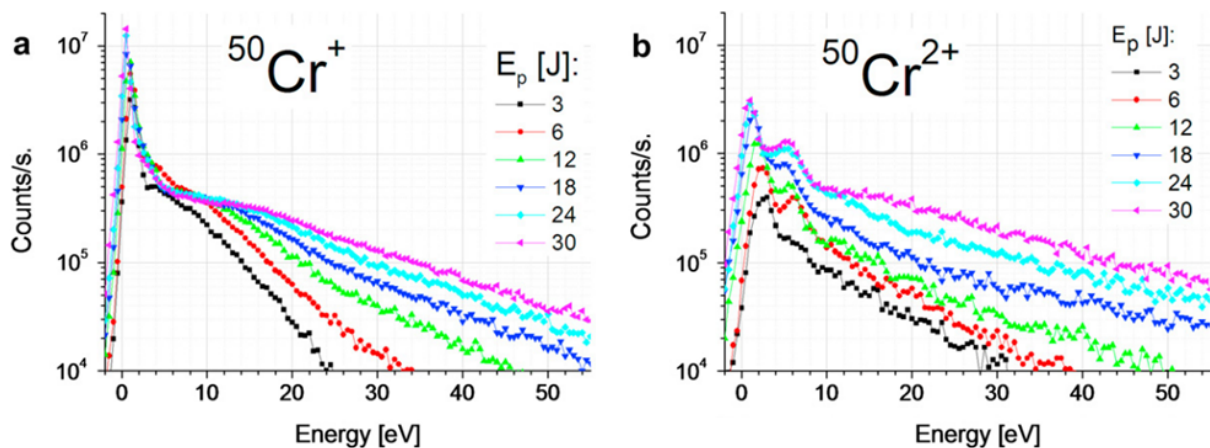
**Abbildung 12:** Strom-Spannungs-Charakteristik beim DC-Magnetronspultern und HIPIMS-Verfahren eines Chromtargets bei einem Argondruck von 0,4 mPa aus [103]

Nach dem Pulsbeginn entstehen innerhalb der ersten 20  $\mu$ s bevorzugt  $\text{Ar}^{1+}$ -Ionen durch Elektronenkollisionen mit den vorhandenen Argonatomen des Prozessgases, was sich in Abbildung 13 durch den Anstieg der Flussintensität für  $\text{Ar}^{1+}$ -Ionen zeigt. Diese Argonionen beginnen dann den Sputterprozess, wonach ein starker Anstieg von  $\text{Ti}^{1+}$ - und  $\text{Ti}^{2+}$ -Ionen in Abbildung 13 stattfindet. Der Targetionenanteil erreicht mit 74 % sein Maximum nach 50  $\mu$ s, nachdem der Entladungsstrom bereits gefallen ist [101].



**Abbildung 13:** zeitaufgelöste Darstellung des Entladungsstroms und der Flussintensitäten von ein- und zweiwertigem Argon und Titan während eines HIPIMS-Pulses mit einer Pulsenergie von 9 J bei 0,4 Pa [101]

Mit einem Quadrupolmassenspektrometer kann man die Ionenenergien einer fest definierten Masse z.B. für Chrom mit 50 Nukleonen während einer längeren Zeit über mehrere Pulse hinweg bestimmen. Summiert man gleichwertige Energien der gemessenen Ionenenergien auf und sortiert diese nach ihrer Größe, so erhält man ein Ionenenergieverteilungsdiagramm, wie es in Abbildung 14 a) für einwertige Chromionen und in b) für zweiwertige Chromionen zu sehen ist.



**Abbildung 14:** Ionenenergieverteilungen von  $\text{Cr}^{1+}$ - und  $\text{Cr}^{2+}$ -Ionen bei Pulsenergien  $E_p$  zwischen 3 J und 30 J aus [124]

Die Ionenenergieverteilungen setzen sich zusammen aus einem höheren Peak bis etwa 5 eV und einem Ausläufer, der hohe Energien bis weit über 50 eV erreichen kann. Dabei zeigt sich, dass bei einwertigen Chromionen mit steigender Pulsenergie von 3 J auf 30 J besonders die Ionenenergien bei hohen Werten häufiger auftreten. Sichtbar wird dies durch den flacheren Anstieg der Kurve. Zweiwertige Chromionen

treten mit steigender Pulsenergie über den gesamten Energiebereich häufiger auf. Das erkennt man an der Verschiebung der Kurven zu höheren Zählraten (Counts/s). Dieses Verhalten wird für ein- und zweiwertige Chromionen in [125] und [100] bestätigt.

Die Form der Ionenenergieverteilung im HIPIMS-Modus kann nach [111] durch mehrere Maxwellverteilungen beschrieben werden. Die Maxwellverteilungen repräsentieren Ionen mit hohen Energien und niedrigen Energien (thermalisierte Ionen). Desweiteren können Ionen in Pulspausen bei Langzeitmessungen sehr hohe und schmale Verteilungen bei etwa 0 eV erzeugen [111].

Der Druck in der Beschichtungsanlage hat einen starken Einfluss auf die Ionenenergieverteilung. Geringe Kammerdrücke bewirken dabei eine signifikant höhere Energie der Ionen [100]. Steigt der Kammerdruck an, nimmt die Intensität des niederenergetischen Peaks durch Thermalisierung (Abbremsung) der Ionen zu und die hochenergetischen (schnellen) Ionen nehmen ab [100]. Eine Erhöhung des durchschnittlichen Pulsstromes erhöht im HIPIMS-Verfahren generell den Targetionenanteil [100].

In der Literatur werden HIPIMS-Plasmen allgemein betrachtet. Es liegen wenige Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Eigenschaften des Plasmas und dessen Wirkung auf die Eigenschaften der Schichten vor. Da es bislang selten möglich war MAX-Phasen mit dem HIPIMS-Verfahren herzustellen, gibt es aktuell keine Untersuchungen zur Kombination von HIPIMS-Plasmen mit MAX-Phasen. Diese Lücke möchte die vorliegende Arbeit schließen. Sehr wenige Plasmaanalysen von HIPIMS-Plasmen liegen zum Sputtern von mehrphasigen, pulvermetallurgisch hergestellten Targets vor.

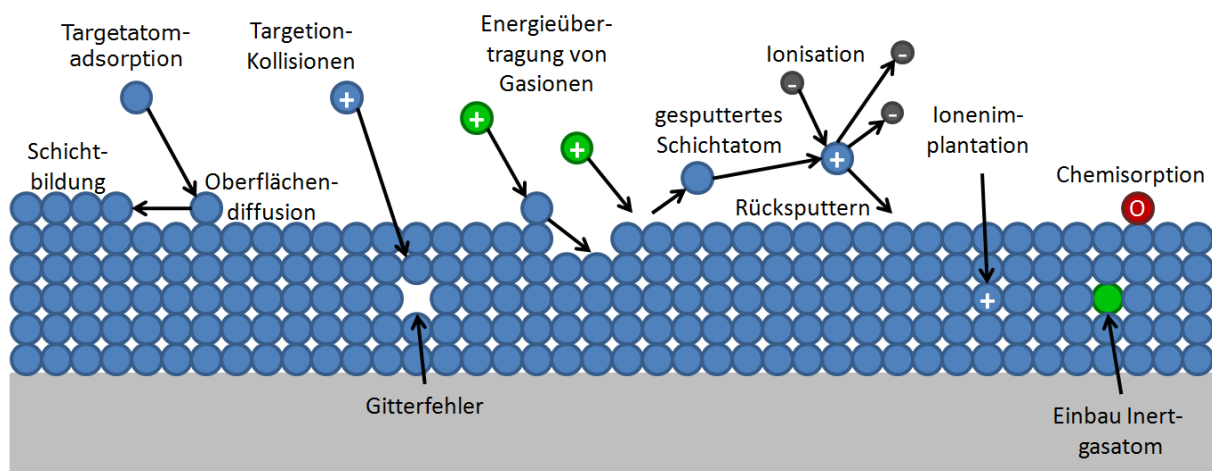
### **2.2.5 Schichtwachstumseffekte und Schichtmorphologie bei Ionenbeschuss**

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt das Funktionsprinzip des HIPIMS-Verfahrens aus der technischen Perspektive dargestellt wurde, geht dieser Abschnitt auf die physikalische Wechselwirkung der Teilchen mit der wachsenden Schicht ein.

Die einfachste Wechselwirkung ist die Adsorption eines langsamen Targetatoms auf einer Oberfläche, wodurch es eine schwache Bindung mit ihr eingeht und dort so lange in einem metastabilen Zustand verbleibt, bis die Aktivierungsenergie aufgebracht wird, um die Oberflächendiffusion anzuregen (in Abbildung 15, links). Diese Aktivierungsenergie kann hervorgerufen werden durch thermische Energie infolge einer hohen Substrattemperatur (verstärkte Gitterschwingung), oder durch die Kollisionsenergie der Ionen.

sion mit schnelleren Atomen bzw. Ionen, die einen Teil ihrer kinetischen Energie übertragen (in Abbildung 15, Mitte). Durch die Oberflächendiffusion ist das Adatom nun in der Lage eine energetisch stabilere Position z.B. an Stufen von Schichtinseln einzunehmen. Die Wachstumsmechanismen sind ausführlich in [4, 10, 126] beschrieben.

Treffen rekombinierte Atome oder Ionen mit höherer Energie (bei HIPIMS etwa 20-100 eV) auf die Oberfläche, so können sie Kollisionen bzw. Kollisionskaskaden auslösen, die ihrerseits Gitterfehler erzeugen, Schichtatome abspalten, reflektiert, gestreut oder ionisiert werden, Ionen implantieren und Gasatome einbauen (Abbildung 15, rechts) [4].



**Abbildung 15:** Vereinfachte Darstellung ausgewählter Interaktionen von Teilchen beim Auftreffen auf eine Oberflächen, schematische nach [4] S.171

Ein weiterer in Abbildung 15 (Mitte) dargestellter Wechselwirkungsmechanismus beim HIPIMS-Verfahren ist das Rückspattern bzw. Selbstspattern (Sputtern durch eigene Schichtatome) infolge ihres hohen Ionenanteils [105, 127]. Möglich ist auch eine chemische Bindung durch Chemisorption mit Sauerstoff, wie beispielsweise in Abbildung 15 rechts dargestellt ist.

Technologisch kann die höhere Anzahl an Ionenkollisionen mit dem Substrat und die höhere Aufprallenergie durch die BIAS-Spannung eingestellt werden [128, 129].

Die Ionen üben auf eine Vielzahl von Mechanismen und Schichteigenschaften einen Einfluss aus [130].

Es können folgende Einflüsse bei häufigen und energiereichen Partikelkollisionen mit Schichtatomen festgestellt werden:

- Verbesserung der Oberflächendiffusion, die stärker sein kann, als durch thermische Anregung [131]
- Anstieg der Keimdichte an Substratoberfläche zu Beginn des Schichtwachstums, einheitliche Keimverteilung und kleinere mittlere Inselgröße [130, 132]
- Reduzierung der Korngrößen [128, 130, 133-135]
- Änderung der Schichtmorphologie mit steigender Partikelenergie von kolumnaren Stängelkristalliten hin zu äquiaxialen Körnern durch erneute Keimbildung [134]
- Epitaxieverbesserung und Absenkung der Mindesttemperatur für epitaktisches Wachstum [130, 136]
- Beeinflussung der chemischen Kinetik während des Schichtwachstums [130]
- definierte Einstellung der Textur möglich [90, 130, 133, 137]
- Erhöhung der Gitterparameter und Verzerrung der Elementarzellen z.B. von kubisch zu tetragonal mit Erhöhung von Elementarzellvolumen und Anstieg der Eigenspannungen möglich [92, 133]
- Entstehung von Druckeigenspannungen [128, 130]
- Anstieg der Schichtdichte durch Verringerung der Schichtporosität infolge erhöhter Oberflächenmobilität [130, 134, 135, 137]
- Abbau der Versetzungsdichte durch Ausheilung bei niedrigeren kinetischen Partikelenergien [130, 133]
- starker Anstieg der Versetzungsdichte um etwa eine Größenordnung ab einer kritischen Partikelenergie [130, 133]
- Anstieg der Punktdefektdichte mit höheren Teilchenenergien [134]
- Implantation von Inertgasatomen [130] mit Anteilen bis zu 30 At.-% [138]
- Glättung der Oberflächentopographie durch Oberflächendiffusion, Rücksputtern und Schichtätzung [130]
- Höhere Wahrscheinlichkeit des Absputterns chemisorbierter Verunreinigungen niedriger Ordnungszahl (O, N, C) während des Schichtwachstums, als für Schichtatome höherer Ordnungszahl [130, 139]
- Beeinflussung der Adhäsion [130, 135]

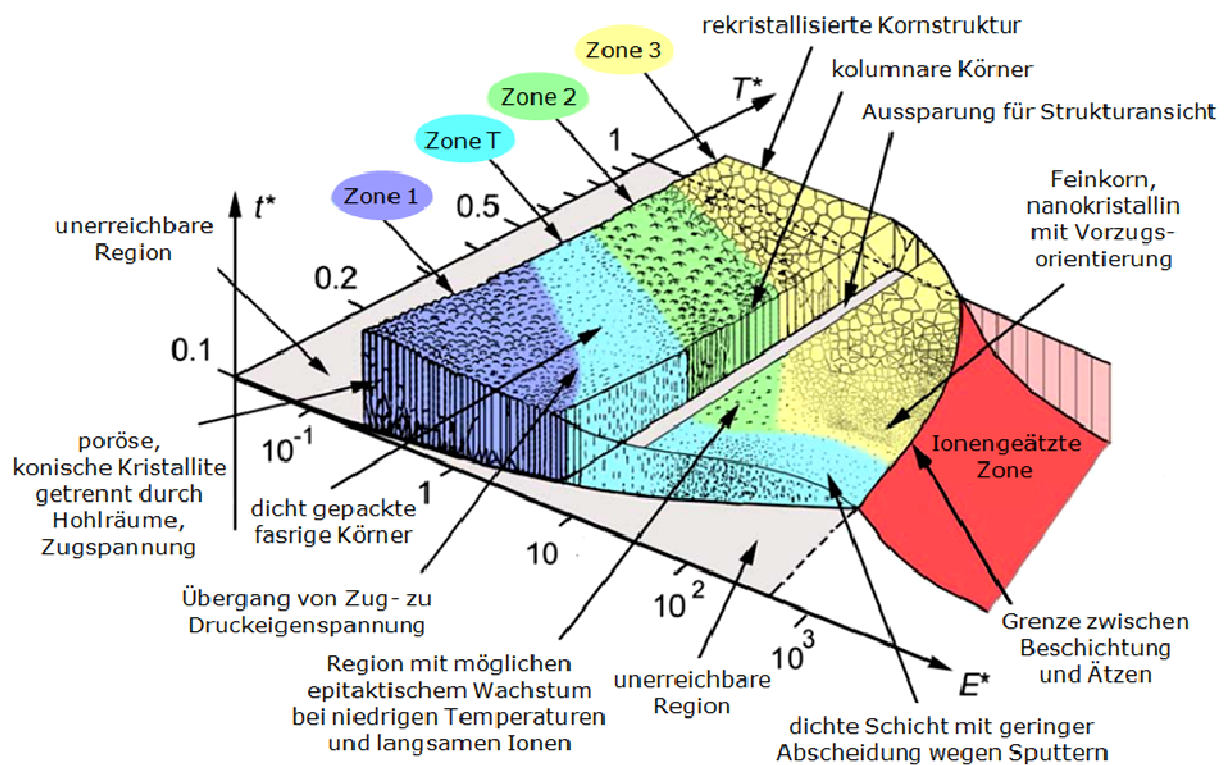
Die genannten Punkte korrelieren mit den Prozessparametern wie beispielsweise Gasdruck, BIAS-Spannung, Substrattemperatur und Pulsstromstärke und üben mit



diesen zusammen einen Einfluss auf die mikroskopisch sichtbare Schichtmorphologie aus. Die Morphologie einer polykristallinen Schicht kann vereinfacht in einem Strukturzonenmodell dargestellt werden. Die Fülle an Parametern ist darin auf ein Minimum reduziert und die Schichtstruktur ist in Abhängigkeit der Parameter eingezeichnet [16].

In der Literatur lassen sich viele Forschungsarbeiten zu Strukturzonenmodellen von PVD-Schichten finden, z.B. von Thornton [140-142], Movchan und Demchishin [143], Messier et al. [144-146], Musil et al. [147], Kay et al. [92, 148], Petrov et al. [134, 149, 150], Ensinger [90] und Hultman et al. [151]. Diese und weitere Ergebnisse sind in [4, 98, 126, 152] zusammengefasst.

Da die vorliegende Arbeit detailliert auf den Einfluss der stärkeren und energiereicheren Ionenflüsse eingeht, wurde das Strukturzonenmodell von Anders [16] gewählt. Dieses berücksichtigt die Ionenflüsse des HIPIMS-Verfahrens. Es erweitert das Strukturzonenmodell von Thornton [141] und ist in Abbildung 16 dargestellt.



**Abbildung 16:** erweitertes Strukturzonenmodell nach [16]

Bei niedrigen Energieflüssen um  $E^*=1$  ähnelt es visuell dem Modell, dass Thornton in [141] vorstellt. Im Vergleich zu diesem älteren Modell bleiben die Charakteristika der Zonen 1, T, 2 und 3 erhalten. Die Achsen Argondruck und homologe Temperatur werden von Anders durch die verallgemeinerten Achsen  $E^*$  (normalisierter kineti-

scher Energiefluss) und  $T^*$  (generalisierte Temperatur) substituiert und mit der neuen Achse  $t^*$  (Netto-Schichtdicke) ergänzt. Hierbei wird berücksichtigt, dass  $t^*$  auch negative Werte durch das Ionenätzen annehmen kann (rote Zone in Abbildung 16).

Die generalisierte Temperatur  $T^* = T_h + T_{pot}$  setzt sich aus der homologen Temperatur  $T_h$  und der potentiellen Temperatur  $T_{pot}$  infolge der Atomumordnung einer Anzahl  $N_{moved}$  Atomen zusammen. Die potentielle Temperatur  $T_{pot}$  durch eine Partikelkollision ergibt sich aus  $T_{pot} = E_{pot}/(kN_{moved})$  mit der potentiellen Energie  $E_{pot}$  und der Boltzmannkonstante  $k$  [16].

Die potentielle Energie  $E_{pot} = E_c + (E_i - \phi)$  beinhaltet die Sublimationswärme (auch kohäsive Energie  $E_c$ ), die Ionisierungsenergie  $E_i$ , reduziert um die Austrittsenergie  $\phi$  für das Elektron bei der Neutralisierung des Ions. Zahlenwerte für die Energien können [16] entnommen werden und liegen bei wenigen Elektronenvolt pro Atom bzw. Ion.

Zusammengefasst und gewichtet nach den Anteilen der Partikelflüsse der Spezies  $\alpha$  ergibt sich schließlich die generalisierte Temperatur  $T^*$  aus [16]:

$$T^* = T_h + \frac{1}{k} \sum_{\alpha} \frac{E_{pot,\alpha} J_{\alpha}}{N_{moved,\alpha}} \bigg/ \sum_{\alpha} J_{\alpha}$$

Der normalisierte kinetische Energiefluss  $E^*$  auf der zweiten Achse setzt sich aus der kinetischen Energie  $E_{kin}$ , dem Masseverhältnis zwischen einfallendem Teilchen  $m_{\alpha}$  und Schichtatom  $m_s$  und der kohäsiven Energie  $E_c$  zusammen. Die kinetische Energie  $E_{kin} = E_0 + QeV_{sheath}$  besteht aus der Anfangsenergie  $E_0$ , der Ladungszahl  $Q$ , der Elementarladung  $e$  und der elektrischen Spannung zwischen Plasma und Substratoberfläche  $V_{sheath}$ . Da der Energiefluss gleichfalls wie  $T^*$  nach den Anteilen der Partikelflüsse der Spezies  $\alpha$  gewichtet und durch eine charakteristische Energie des Materials, wie beispielsweise die kohäsive Energie  $E_c$  normalisiert werden sollte, ergibt sich der normalisierte kinetische Energiefluss  $E^*$  aus [16]:

$$E^* = \sum_{\alpha} \frac{E_{kin,\alpha}}{E_c} \frac{m_{\alpha}}{m_s} J_{\alpha} \bigg/ \sum_{\alpha} J_{\alpha}$$

Durch die übertragene Energie der Partikel auf die Oberfläche wird diese in Wärme umgewandelt und trägt somit zu einer Erhöhung der Temperatur  $T^*$  bei. Das ist der Grund, weshalb gerade bei höheren Energieflüssen  $E^*$  die unerreichbare Region (grauer Bereich in Abbildung 16) breiter wird. Die andere unerreichbare Region kommt bei sehr niedrigem  $E^*$  vor, da sich die Ionen beim Erreichen der Oberfläche nicht abbremsen können [16].

Das Strukturzonenmodell von Anders bietet sich für die Darstellung einer durch das HIPIMS-Verfahren hergestellten Schicht an, da Schichtdicke und Schichtmorphologie in Abhängigkeit des Energieflusses illustriert werden können. Das Modell ist für die industrielle Anwendung interessant, da es Schichtdicke und Schichtmorphologie in Abhängigkeit der Parameter vorhersehbar macht.

Die Zone 1 in Abbildung 16 (poröse Schicht, geringe Dichte) wird bei höheren  $E^*$  durch Zone T bzw. die unerreichbare Region ersetzt. Dies geschieht wegen der stärkeren Oberflächenmobilität, die zu einer Verdichtung der Schicht führt [153]. In Zone 2 ist es möglich, dass Stängelkristallite durch stärkeren Ionenbeschuss nur noch in Richtung eines stabilen Wachstums kondensieren, während andere, weniger stabile Wachstumsrichtungen abgesputtert werden. Die Folge ist ein epitaktisches Wachstum. Für Zone 2 geschieht das nur bis zu einer bestimmten Schwelle für  $E^*$ , ab der sich neue Kristallisationskeime bilden und Zone 3 mit seiner feinkörnigen, nanokristallinen Struktur vorliegt. Diese Körner unterliegen einer Vorzugsorientierung [16].

Abschließend zu diesem Strukturzonenmodell sei noch darauf hingewiesen, dass das Modell nur eine grobe Orientierung liefert. Es muss für jede Kombination von Materialien und Beschichtungsparametern im Einzelnen aufgestellt werden, damit es im jeweiligen Fall seine Gültigkeit besitzt [16].

### 2.2.6 Eigenspannungen von PVD-Schichten

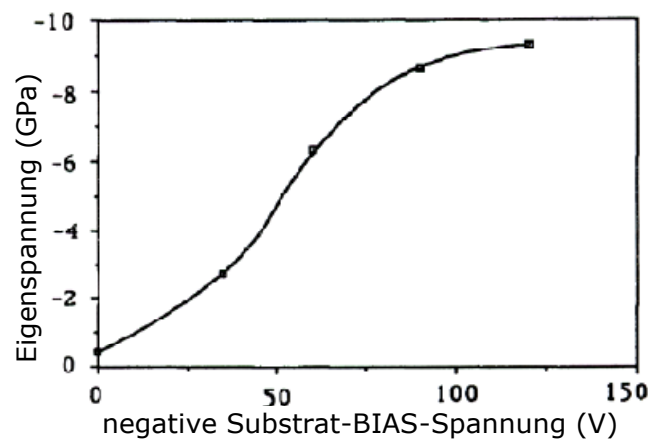
Eigenspannungen sind mechanische Spannungen, die im Inneren eines Materials vorkommen, ohne dass eine äußere Einwirkung nötig ist. Sie sind bei Schichten von besonderem Interesse, da sie mit der maximal möglichen Schichtdicke ohne Schichtabplatzung korrelieren. Sie haben einen wesentlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs [154] und [4] ab S. 742.

Eigenspannungen werden zerstörungsfrei mit Röntgendiffraktometrie über Gitterverzerrungen bestimmt. Für PVD-Schichten können diese Verzerrungen nach Rickerby [155] durch Schichtwachstum, Fehlanpassung der thermischen Ausdehnung zum Substrat [156] und durch Gitterfehler wie Versetzungen, Punktdefekte und Korngrenzen hervorgerufen werden. Bei Korngrenzen können zudem Mikrospannungen durch anisotropes Fließen entstehen [156], die sich sowohl in Peakverschiebung, als auch durch Peakverbreiterung in Röntgendiffraktogrammen äußern [155].

Durch den Einsatz von Ionen hoher kinetischer Energie werden Eigenspannungen beim Beschichten gesteigert. Das kann zu einer Modifikation der Schichtmikrostruk-

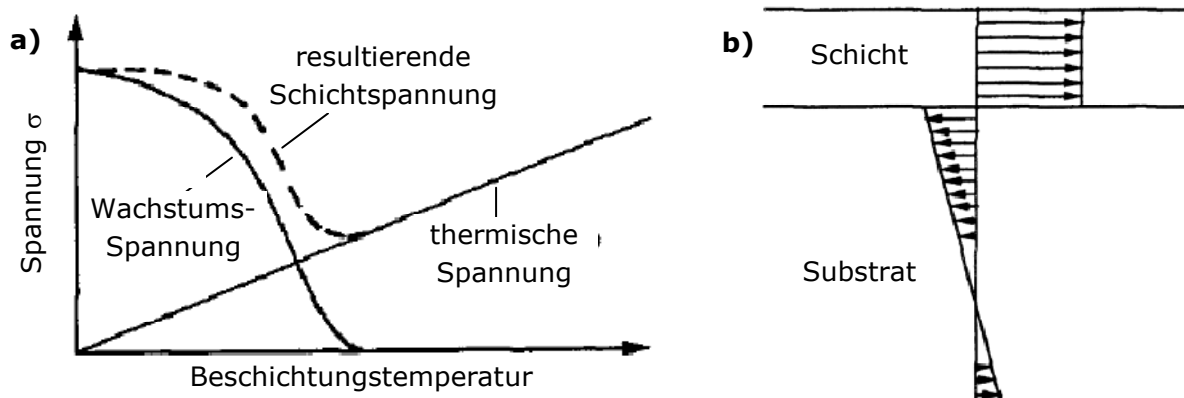
tur führen [153, 155]. Voraussetzung für einen starken Ionenbeschuss ist ein hoher Ionenanteil und eine starke Beschleunigung der Ionen. Die Beschleunigung ist umso stärker, je höher die BIAS-Spannung [153, 154, 156] und je geringer der Kammerdruck im Plasma ist. Ein geringer Kammerdruck senkt die Bremswirkung die durch Kollisionen der Ionen mit anderen Teilchen im Plasma entsteht.

Wie in Abbildung 17 zu sehen ist, steigt die Druckeigenspannung bei Erhöhung des BIAS und erreicht eine Sättigung. Für TiN kann diese beispielsweise bis zu -10 GPa betragen [153, 154, 156, 157].



**Abbildung 17:** Beispiel für den Einfluss des BIAS auf die Eigenspannungen in einer TiN-Schicht [154]

Abbildung 18 a) zeigt, dass es bei niedrigen Beschichtungstemperaturen hohe Spannungen durch Wachstumsfehler gibt. Durch steigende Beschichtungstemperaturen können diese Defekte über verbesserte Oberflächenmobilität wieder abgebaut werden.



**Abbildung 18:** a) Abhängigkeit der Synthesetemperatur auf die resultierende Eigenspannung, als Resultat der Überlagerung von thermischen Spannungen und Spannungen durch Wachstumsfehler b) schematischer Eigenspannungsverlauf im Querschnitt eines Schicht-Substratverbundes [154]

Ist die Ausheilrate der Defekte größer als die Rate der Defektgenerierung, kann die Wachstumsspannung sogar null werden. Die Spannung, die beim Abkühlen nach dem Beschichten durch unterschiedliche thermische Ausdehnungen entsteht, hat ein lineares Verhalten und steigt mit der Beschichtungstemperatur. Beide Spannungen überlagern sich und ergeben eine resultierende Schichteigenspannung [154].

Der Abbau der teils enormen Druckeigenspannungen kann durch plastische Verformung des Substrates, plastisches Fließen, Delamination und Ausbeulungen der Schicht oder durch Mikrorisse entlang bevorzugter Kristallebenen der Schichtkristallite erfolgen [155, 156].

Die hohe Druckeigenspannung der Schicht wird durch eine entgegengesetzte Zugeigenspannung im Substrat ausgeglichen (siehe Abbildung 18 b)). Die Spannungsdiskontinuität an der Grenzfläche verursacht eine Schichtablösung, wenn die Kraft infolge von Eigenspannungen die Adhäsionskraft übersteigt [154].

### 2.2.7 Eigenschaften von HIPIMS-Schichten

Die bereits in Abschnitt 2.2.5 beschriebenen Wachstumseffekte der HIPIMS-Schichten korrelieren stark mit den Schichteigenschaften. Durch eine Variation der Prozessparameter lässt sich die kinetische Energie der Partikel beim Aufprall auf die Schicht regulieren. Das bietet die Möglichkeit, Schichten hinsichtlich ihrer Eigenschaften und ihres Designs gezielt zu optimieren [90].

Eine bedeutende Eigenschaft von HIPIMS-Schichten ist die sehr hohe Schichthaftung [17, 158-161], deren Ursache im epitaktischen [159] und axiotaktischen [17] Wachstum begründet ist. Die Schicht wächst dabei orientiert auf die Körner des Substrates auf und bildet durch die Gitterkohärenz der Phasen (Schicht und Substrat) eine dichte Grenzfläche mit festen Bindungen. Die deutlich bessere Schichthaftung führt nach [161] zu einer achtfach längeren Lebenszeit.

Eine andere wesentliche Eigenschaft von HIPIMS-Schichten ist die hohe Schichtdichte [103, 160], die zu sehr hohen Härtewerten führen kann [95, 135] und die Verschleißbeständigkeit erheblich verbessert [162]. Die Härte kann durch einen stärkeren Ionenbeschuss infolge einer höheren BIAS-Spannung noch vergrößert werden, da die Porosität und die Korngröße weiter abnehmen [128, 162].

Zu den topographischen Eigenschaften der HIPIMS-Schichten zählen besonders glatte Schichten [103] und eine homogene Schichtdickenverteilung auch außerhalb der Sichtlinien-Bereiche. Das ermöglicht beispielsweise eine Innenbeschichtung von Bohrungen und abgeschatteten Bereichen [93, 101, 107].

Weiterhin hat das HIPIMS-Verfahren Einfluss auf optische und elektrische Eigenschaften. Durch den Ionenbeschuss können Brechungsindex und Reflexivität kontrolliert und der elektrische Widerstand durch eine geringfügige Änderung der Stöchiometrie (ebenfalls durch Ionenbeschuss) verändert werden [130]. Eigenschaften wie der elektrische Widerstand oder der optische Brechungsindex sind dabei das Ergebnis einer Überlagerung vieler Parameter, wie Korngröße, Kristallorientierung, Dichte und Verunreinigungen, die in Korrelation zu Ionenanteil, Ionenenergieverteilung und BIAS-Spannung stehen [130].

### **2.2.8 Aktuelle und zukünftige Anwendungen der PVD-Schichten**

Der Einsatz des konventionellen Magnetronsputters reicht je nach Funktion der Schicht über mehrere Industriezweige hinweg. Hartstoffschichten, Verschleißschutzschichten, reibungsarme Schichten, oxidations- und korrosionsbeständige Schichten werden beispielsweise in der Luftfahrt-, Energie-, Fahrzeug- und Werkzeugtechnik verwendet [163]. Das Magnetronsputtern wendet man an, um Schichten mit spezifischen optischen und elektrischen Eigenschaften herzustellen. Zu diesen Schichten zählen halbleitende und sensorischen Schichten in der Halbleiterindustrie, optische Schichten in der Glasindustrie und dekorative Schichten in der Schmuckindustrie [94, 164].

Aktuelle Entwicklungen fokussieren sich auf die Verbesserung von konventionellen Schutzschichten durch das HIPIMS-Verfahren. Dabei wird insbesondere an einer besseren Haftfestigkeit, dichten und glatteren Schichten geforscht, da diese eine deutlich höhere Lebensdauer aufweisen als konventionelle Schichten [17, 165, 166].

Neben den verbesserten Eigenschaften können HIPIMS-Schichten auch bei komplexer Geometrie angewendet werden, wie beispielsweise bei der Herstellung von Metallisierungsschichten in Bohrungen und Mikrogräben in der Halbleitertechnik und Mikroelektronik [93]. Die gleichmäßigere Schichtdicke in abgeschatteten Bereichen könnte für HIPIMS-Schichten neue Anwendungen erschließen.

## **2.3 Untersuchung des Erosionsverhaltens**

Eine spezielle Anwendung von PVD-Schichten ist ihr Einsatz als Erosionsschutzschicht. Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung einer erosionsbeständigen Schicht.

### **2.3.1 Einordnung und Ursachen des Erosionsverschleißes**

Die Erosion ist eine Verschleißart, bei der ein Materialabtrag durch stoßende und furchende Teilchen stattfindet [167]. Die Teilchen können aus flüssigen Tröpfchen oder festen Stoffen, wie beispielsweise mineralischen Partikeln und Eiskristallen bestehen. Diese werden in den meisten Fällen über gasförmige oder flüssige Trägermedien transportiert. In der Technik kann Erosion durch Dampf an Turbinenschaufeln einer stationären Dampfturbine, durch Tröpfchen an Flugzeugflügeln, durch Sand in Hubschraubermotoren oder als Kavitationserosion an Schiffsschrauben auftreten [168, 169].

### **2.3.2 Modelle und Mechanismen der Erosion von Beschichtungen**

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich unter Anderem mit der Erosion von MAX-Phasen-Schichten durch Partikelaufrall aus einem Luftstrom. Da in der Literatur keine Untersuchungen zum Erosionsverhalten von MAX-Phasen als Schichtmaterial oder Bulkmaterial vorliegen, soll in diesem Abschnitt auf den allgemeinen aktuellen Stand der Wissenschaft zur Erosion an dünnen Schichten eingegangen werden.

Einsatz finden Erosionsschutzschichten z.B. auf Triebwerkskomponenten. Besonders die Erosion durch sandartige Partikel gilt es dabei zu untersuchen. Diese bereiten Triebwerken beim Einsaugen Probleme [170]. Die mineralischen Partikel haben ihren Ursprung beispielsweise in ariden Gebieten, aus denen schätzungsweise 1500 Mt pro Jahr bis in die Troposphäre durch Wind aufgewirbelt werden und über tausende Kilometer transportiert werden [171].

Erosion durch Sandpartikel schädigt wichtige Komponenten in Flugzeugtriebwerken, was zu einer schlechteren Effizienz, erhöhten Reparaturkosten und Sicherheitsrisiken führt [172].

Im Allgemeinen erfolgt der erosive Materialabtrag durch mikromechanische Verformungs- und Bruchprozesse. Bei duktilen Materialien verursachen die aufprallenden Partikel eine lokale, starke bleibende plastische Verformung, die beim Übersteigen der maximalen Belastung zum Werkstoffversagen führt. Auf spröden Materialien verursachen die Partikel Risse und Abplatzungen [169].

Das erste mathematische Erosionsmodell wurde von Finnie im Jahr 1958 aufgestellt [169]. Danach folgte eine ganze Reihe von weiteren Erosionsmodellen [173-176], die nach [169] jedoch unpräzise Vorhersagen durch empirische Daten lieferten. Dies änderte sich, als man 1975 begann, erodierte Oberflächen mit Rasterelektronenmikro-

skopie zu untersuchen. Durch die detaillierte Beobachtung bei hohen Vergrößerungen gewann man ein Verständnis der Erosionsmechanismen, über die zuvor nur spekuliert wurde [169]. Zu den beobachteten Mechanismen zählten Mikroextrusion, Verformung, Rissbildung, Brüche und Absplitterungen [177, 178].

Dennoch sind viele wichtige Aspekte des Erosionsprozesses zurzeit noch zu komplex für korrekte Modellrechnungen und die Messung einiger wichtiger Kennwerte ist noch nicht möglich [179]. Für die Erosion sind deswegen oft nur empirische Korrelationen für einzelne Systeme vorhanden, die nur schwer universell einsetzbar sind [179].

Die Erosionsmechanismen können nach [180] duktilem oder sprödem Verhalten zugeordnet werden. Der Masseverlust von duktilen Oberflächen erfolgt durch Mikrozerspanung bei kleinen (flachen) Aufprallwinkeln und durch Extrusion bei hohen (senkrechten) Aufprallwinkeln [180]. Bei der Mikrozerspanung wird durch das Partikel ein Mikrospan erzeugt, der sich nach Ablösung als Masseverlust zeigt [180]. Bei der Extrusion wird das Material zum Rand des Aufprallortes transportiert und bildet dort eine Anhäufung. Bei weiteren Partikelkollisionen kann sich die Materialanhäufung ablösen, da weitere Deformationen, Extrusionen und Verfestigungen stattfinden, die Risse erzeugen [180].

Bei spröden Materialien entsteht der Masseverlust durch Erosion infolge oberflächennaher Rissnetzwerke. Sind die Partikel rund und langsam, so entstehen beim Aufprall durch die Hertz'sche Pressung kegelförmige Risse, während bei eckigen und schnellen Partikeln plastische Verformungen, sowie senkrechte und seitliche Risse erzeugt werden [180]. Die Risse entstehen bevorzugt an spröden und ermüdeten Stellen in der Nähe der Partikeleinschlagstellen [177]. Vertikale Risse unter der Oberfläche entlang von Korngrenzen sind ebenfalls möglich [177].

Nach [181] erfolgt der Erosionsmechanismus in zwei Phasen. Dabei entsteht in der ersten Phase (Primärerrosion) ein Eindruck in der Oberfläche durch das aufprallende Partikel. In der Zweiten Phase kann das Partikel durch die hohen Kräfte zertrümmert werden, wobei sich die Splitter in radialer Richtung vom Einschlagort weg bewegen. Dabei kommt es zur Sekundärerrosion, die Furchungen verursacht [181]. Mit steigender Partikelgröße und Aufprallgeschwindigkeit entstehen mehr Partikelfragmente bei der Zertrümmerung [181].

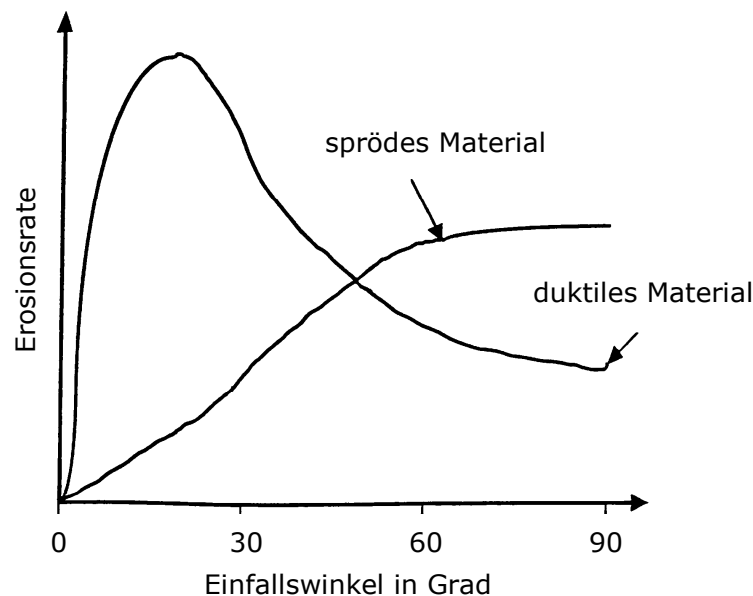
Wenn die mechanische Spannung während des Partikel aufpralls den elastischen Bereich überschreitet, setzt plastisches Fließen im Partikel oder Oberflächenmaterial



ein. Dies geschieht in Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften, sowie der Geometrie von Partikel und Oberfläche [182].

Die Erosionsrate von spröden und duktilen Materialien unterliegt einer Winkelabhängigkeit, die in Abbildung 19 dargestellt ist. Bei senkrechtem Partikelaufrall ist die Erosion bei sprödem Materialverhalten am stärksten, während bei flachem Aufprall duktile Materialien stärker abgetragen werden [183]. Das spröde Materialverhalten wird dabei von Rissen und das duktile Verhalten von plastischen Verformungen dominiert [182].

Bei spröden und duktilen Materialien kann man jedoch auch Phänomene beobachten, bei denen sich spröde Materialien duktil verhalten und umgedreht. Dies steht unter anderem im Zusammenhang mit der Änderung von Korngröße und Mikrostruktur durch die plastische Verformung die bei Erosion stattfindet [182].



**Abbildung 19:** Erosionsrate in Abhängigkeit vom Einfallswinkel und duktilem bzw. sprödem Materialverhalten [183]

Die Partikel können sich beim Aufprallen auf Oberflächen in Abhängigkeit ihrer mechanischen Eigenschaften und der Erosionsparameter elastisch, plastisch oder spröde verhalten [182].

Neben den bereits genannten Erosionsparametern wurden in der Literatur weitere wesentliche Parameter identifiziert:

- Partikelgeschwindigkeit [173, 184, 185]
- Partikeldurchmesser [184-186]
- Partikelrotation [170]

- Resistenz gegen Fragmentierung des Partikels [179, 186]
- Geometrie von Partikel und Oberfläche [182, 185]
- Förderrate, Partikel-Partikel-Interaktionen [185, 187]
- Aufprallwinkel [184-186, 188]
- Temperatur [180]
- chemische Beständigkeit der Schicht zur Umgebung [180]
- Wärmeleitfähigkeit der Schicht [189]
- Durchmesser der Schichtstängel [184]
- Stängelneigung [184, 190]
- dynamische Härte der Schicht [191]
- Härterelation von Erodent und Schicht [185, 192]
- plastisches Verformungsvermögen der Schicht [191]
- Bruchzähigkeit des Schichtmaterials [186]
- Schichteigenspannungen [179]
- Eigenschaften des Partikel transportierenden Fluides [179, 186]

Die Erosionsmechanismen für duktile und spröde bulk-Materialien sind nach [177] gut erforscht. Erosionsmechanismen für Beschichtungen sind in der Literatur meist nur für keramische Schutzschichten beschrieben. Die untersuchten Erosionsmechanismen sind im Folgenden zusammengefasst:

- oberflächennahe Risse die eine Abschuppung mit sehr geringem Masseverlust bewirken [184, 189, 190]
- laterale Risse und Rissnetzwerke über mehrere Stängel mit hohem Masseverlust [180, 189]
- Delamination der Schicht [193, 194]
- plastische Verformung und plastisches Fließen [184, 188-190, 195]
- Schichtkompaktierung poröser Schichten [184, 189, 190]
- Knickung und Brüche von Stängeln [184, 190]
- Kaltverfestigung [188] sowie starke Erhöhung von Versetzungsdichte und Zwillingsbildung [195, 196]
- Oberflächennahe Wärmebehandlung mit Spannungsabbau und Ausheilen von Gitterdefekten [188, 196]
- Rekristallisation [195-197]





### 3 Experimentelle Durchführung

In diesem Kapitel werden die Versuchsplanung, der experimentelle Aufbau, die Herstellung von Schichten, sowie die durchgeführten Untersuchungen des Plasmas und der entstandenen Schichten detailliert beschrieben.

#### 3.1 Versuchsplanung

Das HIPIMS-Verfahren zeichnet sich durch eine hohe Ionisierung von Targetatomen im Plasma aus [104] (vergleiche Abschnitt 2.2.3). Einen starken Einfluss auf diese Ionen haben der Kammerdruck, die Beschichtungstemperatur und die BIAS-Spannung [4, 198] (vergleiche Abschnitt 2.2.4). Daher wurden diese Parameter als wichtigste Variablen identifiziert und für die weiteren Forschungsarbeiten ausgewählt.

Umfangreiche Voruntersuchungen zeigten die generelle Herstellbarkeit der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase. Nach Identifizierung der Grenzwerte der Syntheseparameter wurde eine Parametermatrix mit 13 Beschichtungsversuchen aufgestellt. Zu den variablen Parametern zählten Kammerdruck, Beschichtungstemperatur und die BIAS-Spannung. Als Beschichtungsverfahren wurde HIPIMS und zum Vergleich DC-Sputtern eingesetzt.

Ergänzt wurden die 13 Beschichtungen durch vier Beschichtungen von Proben komplexer Geometrie, drei Beschichtungen mit unterschiedlichen Plasma-Ätzbearbeitungen und vier Versuchen für die Charakterisierung des Plasmas mit der Plasmaanalytik. Die Proben mit komplexer Geometrie sind realen Turbinenschaufeln nachempfunden. Die genauen Parameter der jeweiligen Versuche, sowie deren Bezeichnung sind der Tabelle A1 auf S. 147 im Anhang zu entnehmen.

#### 3.2 Experimenteller Aufbau und Schichtherstellung

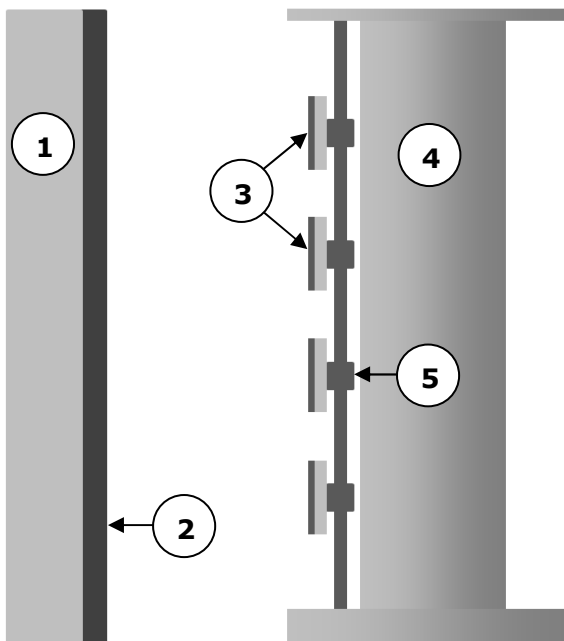
Alle Beschichtungen und Plasmauntersuchungen erfolgten in einer Beschichtungsanlage mit industriellem Größenmaßstab vom Typ CC800/HPPMS der CemeCon AG. Dieses Gerät ist eine Sonderanfertigung und verfügt im Wesentlichen über vier Magnetronkathoden, wovon eine im HIPIMS-Modus betrieben werden kann, zwei Arc-Kathoden, zwei Booster bzw. Anoden, einen Drehtisch und verschiedene Flansche für den Anschluss von Messtechnik.

Die von der CemeCon AG neu entwickelte HIPIMS-Leistungsversorgung kann je nach der Arc-Neigung des experimentellen Aufbaus in der Beschichtungsanlage so-

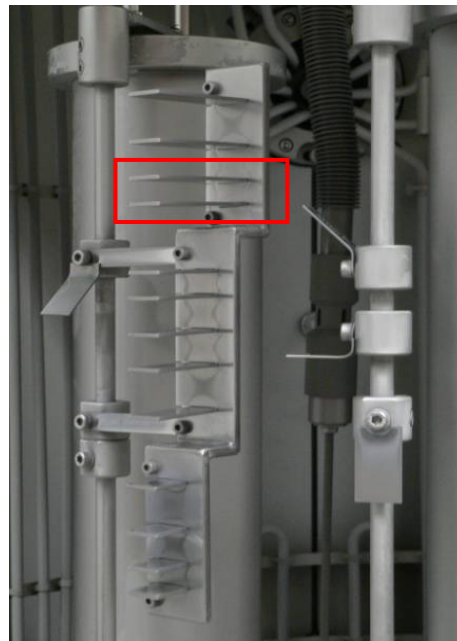
wie Materialart und Oberflächengüte des Targets stabil mit bis zu 550 kW Pulsleistung betrieben werden. Oberhalb davon treten sogenannte Arcs (Lichtbögen) auf, die an Berührungspunkten von metallischen Oberflächen in der Beschichtungsanlage punktuelle Aufschmelzungen erzeugen und diese explosionsartig als kleine Tröpfchen in alle Richtungen verteilen. Sie führen auf den Probenoberflächen zu unerwünschten Schichtfehlern.

Daher wurde die Pulsleistung bei der Schichtherstellung auf 400 kW begrenzt, was bei einer Targetfläche von 440 cm<sup>2</sup> einer Leistungsdichte von 0,91 kW pro cm<sup>2</sup> entspricht.

Alle Proben wurden mit einer statischen Anordnung, ohne Rotation, im Abstand von 6 cm zur Kathode beschichtet. Die Probenoberflächen hatten in den Beschichtungsversuchen V5 - V19 eine parallele Lage zur Targetfläche wie man Abbildung 20 entnehmen kann. Im Unterschied dazu wurden die Proben mit turbinenschaufelähnlicher Geometrie aus den Versuchen V20 - V23 horizontal und damit senkrecht zur Targetoberfläche angeordnet, wie in Abbildung 21 zu sehen ist.



**Abbildung 20:** schematische Darstellung der Probenanordnung in der Beschichtungsanlage mit Kathode (1), Target (2), Proben (3), Turm (4) und Probenhalter (5)

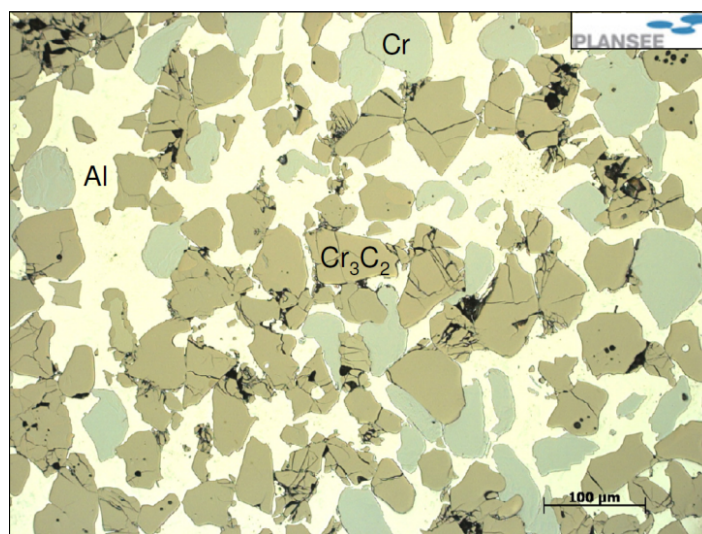


**Abbildung 21:** Anordnung turbinenschaufelähnlicher Proben (im roten Rahmen)

Die in der Auswertung verwendeten turbinenschaufelähnlichen Proben sind in Abbildung 21 durch einen roten Rahmen gekennzeichnet. Sie haben eine Länge von 6 cm, eine Breite von 1,8 cm und eine Dicke von 2 mm. Ihr Abstand zueinander betrug während der Beschichtung 1 cm und ihre Entfernung zur Kathode 5 cm. Alle

Proben wurden elektrisch leitend mit dem Tisch verbunden. Gleichfalls wurden metallische Türme eingebaut und mit dem Tisch kontaktiert. Diese haben die Aufgabe, eine voll beladene Beschichtungsanlage zu simulieren.

Für die Schichtherstellung wurde von der Plansee AG ein spezielles  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Pulvertarget entwickelt. Dieses zeichnet sich durch eine besonders hohe Oberflächengüte, sehr geringe Porosität und sehr gute elektrische Leitfähigkeit aus. Diese Eigenschaften sind für das HIPIMS-Verfahren erforderlich, da einerseits hohe elektrische Ströme fließen und andererseits die Arc-Neigung reduziert werden muss (vergleiche Abschnitt 2.2.3).



**Abbildung 22:** Gefüge des  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Pulvertargets sichtbar im Lichtmikroskop, bestehend aus Aluminiumkörnern (hellgelb), Chromkörnern (hellgrün),  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -Körner (Ocker) und Poren (schwarz)

Die wesentlichen Vorteile, die für die Wahl des Pulvertargets sprechen, sind die Driftstabilität der Konzentration im Verlauf des Targetalters nach Einsputtern und die Möglichkeit, Proben stationär zu beschichten, was eine ca. 16fache Abscheiderate erlaubt bzw. die Beschichtungszeit auf ca. 6 % reduziert im Vergleich zur Abscheiderate bei Probenrotation. Allein hierdurch wurde der Zeit- und Kostenrahmen für alle Beschichtungen und die ungewöhnlich hohe Schichtdicke mit 15 µm erst möglich.

Der Ablauf der Probenherstellung erfolgte in den folgenden Schritten:

- 1) Schleifen der Substrate bis 1200er Körnung
- 2) Reinigung mit Ethanol und Trocknung an Luft
- 3) Einbau der Substrate in die Beschichtungsanlage
- 4) Herstellen des Vakuums bis zu einem Druck  $< 4$  mPa
- 5) Vorwärmen der Beschichtungskammer bis 350 °C für 90 Minuten

- 6) Mittelfrequenzätzen oder HIPIMS-Ätzen
- 7) Anpassung auf Beschichtungstemperatur
- 8) Beschichtung
- 9) Abkühlung
- 10) Belüftung

Danach fand für ausgewählte Proben eine Wärmebehandlung in der Beschichtungsanlage nach folgendem Ablauf statt:

- 1) Fixierung der Proben in Heizungsnahe
- 2) Herstellen des Vakuums bis  $< 4 \text{ mPa}$
- 3) Heizen bis  $670^\circ\text{C}$  mit  $300^\circ\text{C/h}$
- 4) Halten für eine Stunde
- 5) Abkühlen mit  $< 300^\circ\text{C/h}$
- 6) Belüften

### 3.3 Bestimmung der elektrischen Kennlinien

Zur Messung der Strom- und Spannungspulse wurde das Speicheroszilloskop DPO 4034 der Firma Tektronix verwendet. Dieses wurde an den in der Beschichtungsanlage integrierten Strom-Spannungsmessboxen jeweils an der Kathode und dem Tisch angeschlossen. Die Strom-Spannungsmessboxen wurden speziell für diesen Zweck von der CemeCon AG entwickelt.

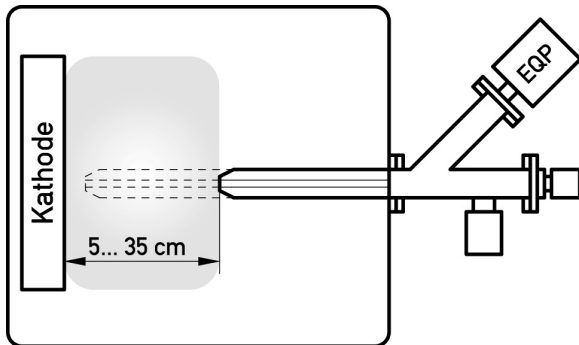
### 3.4 Plasmaanalytik zur Untersuchung der Plasmaeigenschaften

Die Eigenschaften des Plasmas wurden mit dem Quadrupol-Massenspektrometer EQP500 der Firma HIDEN ANALYTICAL bestimmt. Dieses kann Neutralteilchen, Ionen, Isotope und Moleküle bis zu einer Atommasse von  $500 \text{ amu}$  ( $\text{amu}$  Abk.: **a**tomic **m**ass **u**nit) hinsichtlich ihrer Anteile, Energieverteilungen und Flugzeiten messen.

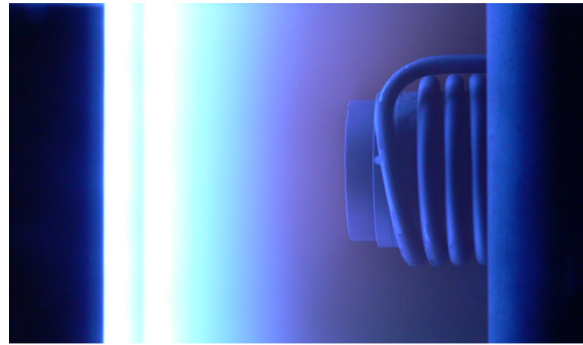
Für den experimentellen Aufbau mit der Plasmaanalytik wurde die HIPIMS-Kathode in der Beschichtungsanlage so verschoben und gedreht, dass die Achse des Massenspektrometers senkrecht zur Targetoberfläche lag. Über eine Flugstreckenverlängerung und einen Motor ist der Abstand zwischen Target und Eintrittsfenster des Massenspektrometers variabel von  $5$  bis  $35 \text{ cm}$  einstellbar (siehe Abbildung 23). Damit sind alle die Positionen einstellbar, an denen Substrate oder Bauteile positioniert werden können. Um möglichst realitätsnahe Bedingungen zu schaffen, wurden zwei



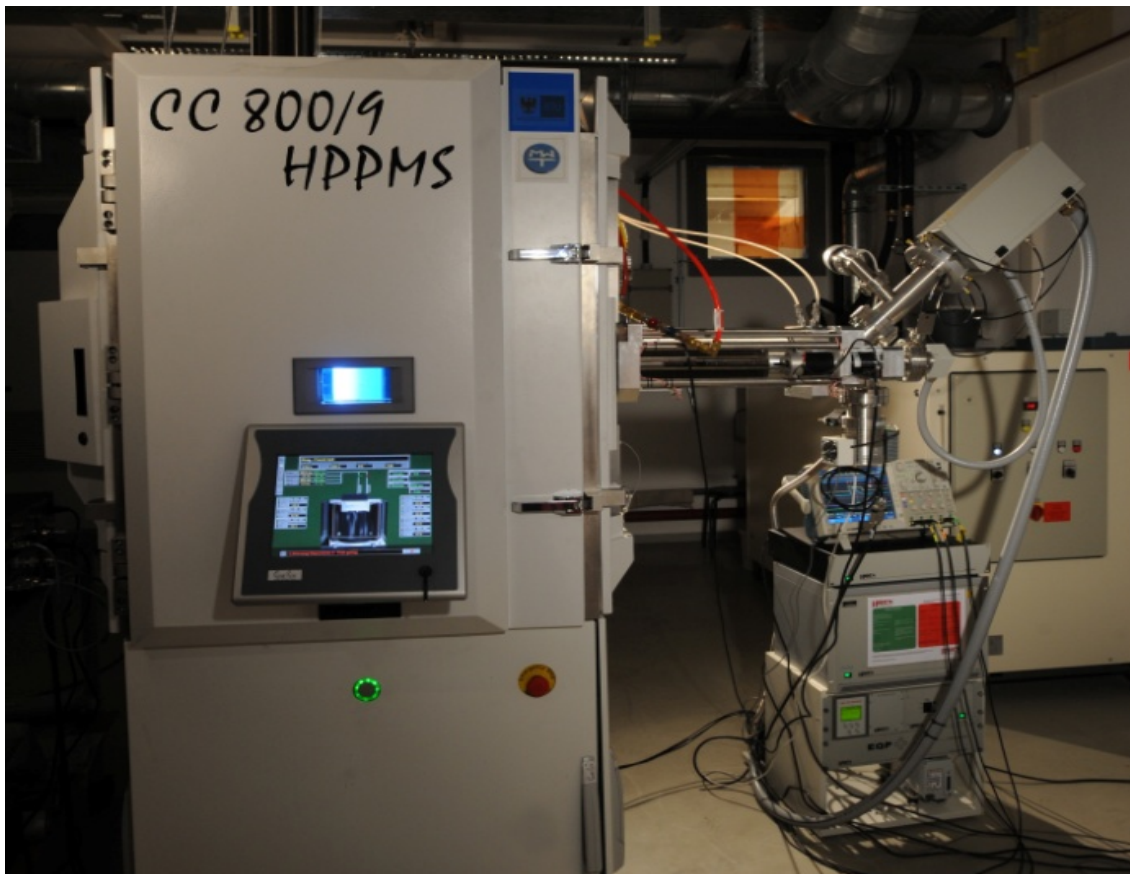
mit dem Tisch verbundene Türme direkt neben dem Spektrometer installiert, um eine volle Charge im Plasma zu simulieren. Für die Tischspannung wurde das floating-Potential gewählt. Die Abbildungen 23 bis 25 zeigen den schematischen Aufbau und Fotos der experimentellen Anordnung.



**Abbildung 23:** Schematische Anordnung des Plasmamonitor im Rezipienten



**Abbildung 24:** Plasmamonitor mit BIAS-Turm (rechts) und Kathode (links)



**Abbildung 25:** CemeCon CC 800/9 HPPMS Beschichtungsanlage mit horizontal variablem Hiden EQP 500 Plasmamonitor

In den Versuchen V1 - V4 aus Tabelle A1 (Anhang auf S. 147) wurden jeweils ein Massenspektrogramm, die Ionenanteile in Relation zu den Gesamtionen sowie die Neutralteilchenanteile für Chrom, Aluminium, Kohlenstoff und Argon gemessen.

Gleichfalls wurden für alle vier Elemente die Energieverteilungen von Neutralteilchen und Ionen bestimmt.

Die Messung des Massenspektrums wurde am Maximum des Energiespektrums durchgeführt. Dieses liegt für Neutralteilchen bei 3,7 eV und für Ionen bei 3,2 eV. Das Massenspektrum zeigt insgesamt alle vorhandenen Massen von Ionen, Atomen, Isotopen und Molekülen an. Danach wurden die Energiespektren der interessierenden Massen aufgenommen. Die Isotope von Argon, Kohlenstoff und Aluminium sind vernachlässigbar klein. Beim Chrom wurde wegen dem höheren Isotopenanteilen ein Korrekturfaktor, wie in Abschnitt 4.1.3 auf S. 59 beschrieben, berücksichtigt.

### 3.5 Verwendete Methoden der Elektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung und zur Aufnahme von Bildern bei hohen Vergrößerungen wurde ein Elektronenmikroskop der Firma Tescan und ein EDX (energiedispersive Röntgenspektroskopie) der Firma Oxford Instruments verwendet. Die Beschleunigungsspannung betrug 15 kV. Die chemischen Konzentrationen wurden vor jeder Messung mit einer Standardprobe kalibriert. Jede EDX-Messung erfolgte an einer Fläche mit mindestens  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  zur Verbesserung der Messwertstatistik. Zusätzlich wurden jeweils zwei bis drei unterschiedliche Messpositionen in der Umgebung der Probenmitte gewählt und von deren Ergebnis der Mittelwert gebildet.

Die Linien-EDX-Messungen erfolgten mit einzelnen Messpunkten ohne eine Mittelwertbildung, weswegen infolge des Mikrogefüges örtliche Konzentrationsschwankungen auftraten.

### 3.6 Analysemethoden der Röntgendiffraktometrie

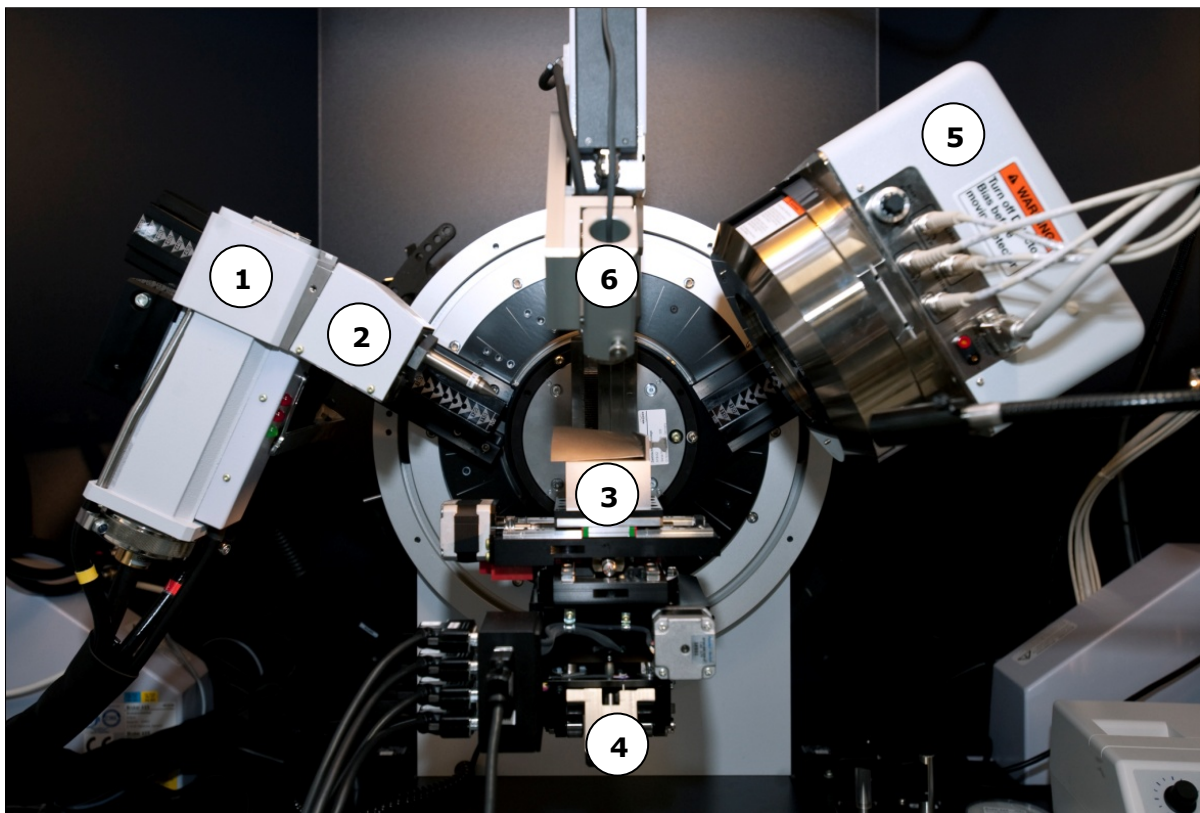
Die Röntgendiffraktometrie ist eine leistungsfähige, zerstörungsfreie Methode mit der Gitterstrukturen, Phasenanteile, mechanische Eigenspannungen und Texturen der Schichten bestimmt werden können. Die Grundlagen zur Röntgenbeugung, sowie deren Messmethoden sind in [199] enthalten.

Sie wurde gewählt, da sie zerstörungsfrei und gut reproduzierbar ist, sowie die Informationstiefe bzw. die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen in etwa der halben Schichtdicke entsprechen. Ein weiterer Vorteil ist, dass Messungen nach einmaliger Versuchsvorbereitung beliebig oft und schnell auch an größeren Probenmengen automatisiert durchgeführt werden können.

Für die Röntgenbeugungsexperimente wurde das Röntgendiffraktometer D8 Discover der Bruker AXS GmbH verwendet. Die experimentelle Anordnung der Komponenten des Gerätes entsprach dabei dem Parallelstrahl-Aufbau, wie er in Abbildung 26 zu sehen ist.

Dies ist ein Kompromiss zwischen hoher Auflösung und hoher Messgeschwindigkeit für alle oben genannten Untersuchungen. Der Aufbau bietet durch den 2D-Detektor sehr hohe Gesamtzählraten und kann daher besonders schnell Messungen durchführen. Von Vorteil ist die Verringerung des Textureinflusses bei der Phasenanalyse durch Probenrotation und Probenverkipfung während der Messung über den Beugungswinkel  $2\theta$ .

Von Nachteil wirkt sich jedoch die Wahl des 2D-Detektors auf die Winkelauflösung  $2\theta$  aus, weswegen die Röntgenreflexe eine deutliche Verbreiterung erfahren. Die Anordnung wurde gewählt, da die positiven Eigenschaften überwiegen und sie bei stark texturierten Schichten, wie sie bei kristallinen Sputterschichten üblich sind, ihre Stärke zeigt.



**Abbildung 26:** Röntgendiffraktometer im Parallelstrahl-Aufbau mit Röntgenröhre (1), Göbelspiegel (2), Probenhalter (3), Eulerwiege (4), 2D-Detektor (5) und Laser-Videomikroskop (6)

Auf der Primärseite des Röntgendiffraktometers, links in Abbildung 26, befindet sich die Röntgenröhre (1), die bei allen Messungen mit 40 kV und 20 mA betrieben wurde. Daran fixiert ist ein Göbelspiegel (2) mit einer 1 mm-Rundblende und einem 40 mm langen Schnorchel mit ebenfalls 1 mm Innendurchmesser, um die Strahldivergenz möglichst gering zu halten. In der Mitte befindet sich der Probenhalter (3), der auf der zentrischen Eulerwiege (4) fixiert ist.

Auf der Sekundärseite ist der Hi-Star 2D-Detektor (5) befestigt, vor dessen Eintrittsfenster eine dünne Nickelfolie angebracht ist, um die störende Fluoreszenzstrahlung von Chrom aus der Probe zu verringern. Die Fluoreszenzstrahlung ist insofern negativ, da sie den Untergrund des Diffraktogramms deutlich erhöht und sich somit das Peak-Untergrundverhältnis verschlechtert. Die Fokussierung in vertikaler Richtung erfolgte mit dem Laser-Videomikroskop (6).

Mit dem Programm AbsorbDX V1.1.4 der Bruker AXS GmbH wurde die Eindringtiefe für 90 % der gebeugten Cu-K<sub>α1</sub> Röntgenstrahlen in die Schicht berechnet. Es wurden die Massenschwächungskoeffizienten für die stöchiometrische Zusammensetzung von Cr<sub>2</sub>AlC mit einer Dichte von 5,2g/cm<sup>3</sup> [13] für verschiedene Einfallswinkel berücksichtigt. Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen liegt für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten 2θ-Beugungswinkel zwischen 0,5 μm bei 10° und 10,3 μm bei 90°.

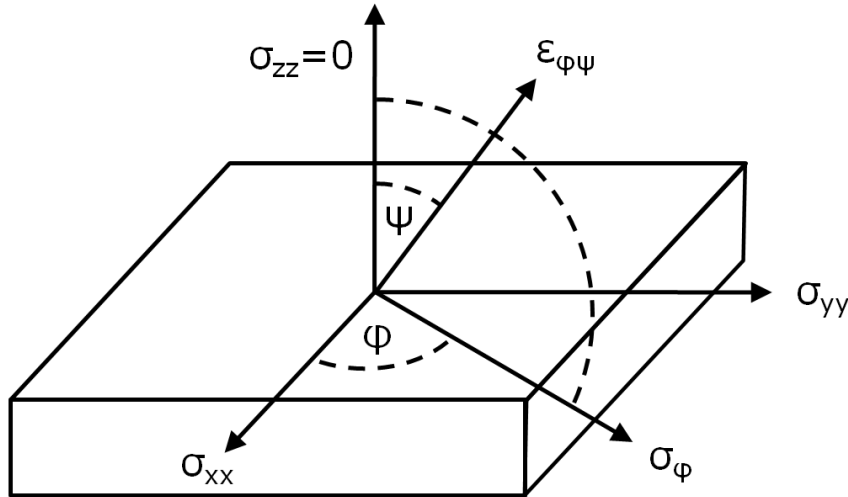
Die Phasenanalyse wurde qualitativ mit Hilfe der Röntgenreflexpositionen, der Evaluationssoftware EVA von der Bruker AXS GmbH und der ICDD-Datenbank PDF-2 bestimmt (ICDD Abk.: International Centre for Diffraction Data, PDF Abk.: Powder Diffraction File). Die quantitative Phasenanalyse erfolgte nach der Rietveldmethode [200, 201] mit dem Programm Topas der Bruker AXS GmbH und den Strukturdaten der jeweiligen Phasen aus der ICSD-Datenbank (Inorganic Crystal Structure Database).

Die Bestimmung der Eigenspannungen  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  und  $\sigma_{zz}$  erfolgte im Probenkoordinatensystem wie in Abbildung 27 durch die Messung der Dehnungen  $\varepsilon_{\phi\psi}$  unter verschiedenen Drehwinkeln  $\phi$  und Kippwinkeln  $\psi$ .

Eigenspannungen von Schichten werden über einen Spannungstensor, ein Tensor 2. Stufe mit 9 Komponenten, beschrieben. Dieser enthält in der Diagonale die Normalspannungen  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{yy}$  und  $\sigma_{zz}$  für die Probenrichtungen x, y und z (Abbildung 27). Die restlichen 6 Komponenten sind die Schubspannungen  $\tau_{xy}=\tau_{yx}$ ,  $\tau_{xz}=\tau_{zx}$  und  $\tau_{yz}=\tau_{zy}$ .

$$S = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{xy} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad \text{Spannungstensor} \quad \text{Formel 1}$$

Durch Hauptachsentransformation des Probenkoordinatensystems kann der Spannungszustand in den Hauptspannungszustand überführt werden, bei dem alle Schubspannungen gleich null sind und nur noch die Hauptspannungen  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  und  $\sigma_3$  in der Diagonale des Spannungstensors vorliegen.



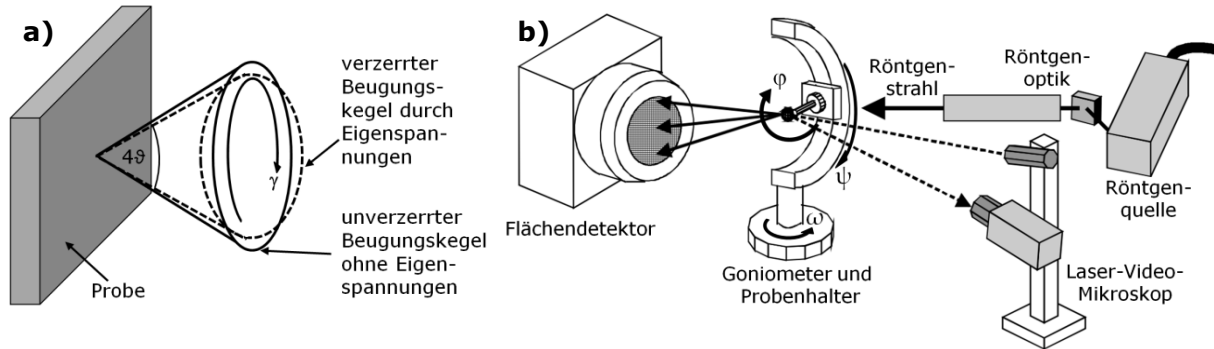
**Abbildung 27:** Definition der Probenrichtungen und Winkel bei der Spannungsmessung nach [202]

$$S_H = \begin{bmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{bmatrix} \quad \text{Tensor des Hauptspannungszustandes} \quad \text{Formel 2}$$

Der Spannungszustand in Schichten kann nach [203, 204] als nahezu zweiachsig angenommen werden. Das bedeutet, dass  $\sigma_3$  null ist (Hauptspannungsachsen=Probenachsen). Jedoch ist es möglich, dass die Schubspannungen  $\tau_{13}$  und  $\tau_{23}$  in Schichtnormalenrichtung existieren [156, 202] und somit der volle Spannungstensor mit der Normalspannung  $\sigma_{33}$  angenommen werden sollte, um zu große Fehler zu vermeiden [203], da die Hauptspannungsachsen gegenüber den Probenachsen verkippt sind. Die Spannung  $\sigma_{zz}$  in Normalenrichtung einer Schicht nimmt mit steigendem Abstand von der Oberfläche zu [205].

Die Messung der Eigenspannungen erfolgte mit dem Flächendetektor Hi-Star der Bruker AXS GmbH. Mit diesem Detektor können zweidimensionale Beugungsbilder aufgenommen werden. Diese Bilder beinhalten mehr Informationen als eindimensionale Beugungsdiagramme, die mit einem konventionellen Diffraktometer bestimmt werden. Der zweidimensionale Detektor hat Vorteile bei stark texturierten Materialien, großen Körnern, kleine Probenflächen, schwacher Beugung, Spannungsmappings und der Messung des Spannungstensors [206, 207].

Die Spannungsmessung basiert auf dem Zusammenhang zwischen dem Spannungstensor und der Verzerrung des Beugungskegels, wie er in Abbildung 28 a) dargestellt ist [206]. Liegen mechanische Spannungen in einem kristallinen Werkstoff vor, werden die Netzebenenabstände  $d$  verändert. Dies führt zu unterschiedlichen Beugungswinkeln in den Beugungskegeln. Dieser Zusammenhang ist in der Bragg'schen Gleichung  $n\lambda = 2d\sin\theta$  formuliert, mit der Beugungsordnung  $n$ , der Wellenlänge  $\lambda$ , dem Netzebenenabstand  $d$  und dem Beugungswinkel  $\theta$ .



**Abbildung 28:** a) Verzerrung des  $2\theta$ -Winkels eines Röntgenbeugungskegels entlang des  $\gamma$ -Winkels durch Eigenspannungen in einer vielkristallinen Probe und b) schematischer, experimenteller Aufbau für Spannungs- und Texturmessungen mit Flachendetektor und Definition der Rotationsfreiheitsgrade der Messkreise ( $\omega$ ,  $\psi$ ,  $\phi$ ) nach [206–208]

Der fundamentale Zusammenhang zwischen Gitterdehnungen und Beugungskegelverzerrung ergibt sich nach [206, 207] aus:

$$f_{11} \varepsilon_{11} + f_{12} \varepsilon_{12} + f_{22} \varepsilon_{22} + f_{13} \varepsilon_{13} + f_{23} \varepsilon_{23} + f_{33} \varepsilon_{33} = \ln \left( \frac{\sin\theta_0}{\sin\theta} \right) \quad \text{Formel 3}$$

mit den Transformationsvorschriften:

$f_{11} = h_1^2$	$f_{12} = 2h_1h_2$	$f_{22} = h_2^2$	$f_{13} = 2h_1h_3$	$f_{23} = 2h_2h_3$	$f_{33} = h_3^2$
$a = \sin\theta\cos\omega + \sin\gamma\cos\theta\sin\omega$ $b = -\cos\gamma\cos\theta$ $c = \sin\theta\sin\omega - \sin\gamma\cos\theta\cos\omega$			$h_1 = a\cos\phi - b\cos\psi\sin\phi + c\sin\psi\sin\phi$ $h_2 = a\sin\phi + b\cos\psi\cos\phi - c\sin\psi\cos\phi$ $h_3 = b\sin\psi + \cos\psi$		

Dabei sind  $f_{ij}$  die Dehnungskoeffizienten und  $h_{1..3}$  die Komponenten des Einheitsvektors des Beugungsvektors  $H_{hkl}$ . Analog zu den Dehnungen in Formel 3. kann mit dem Elastizitätsmodul  $E$  und der Querkontraktionszahl  $\nu$ , bzw. den röntgenelastischen Konstanten  $s_1$  und  $1/2s_2$  eine Gleichung für Spannungen aufgestellt werden [209]:

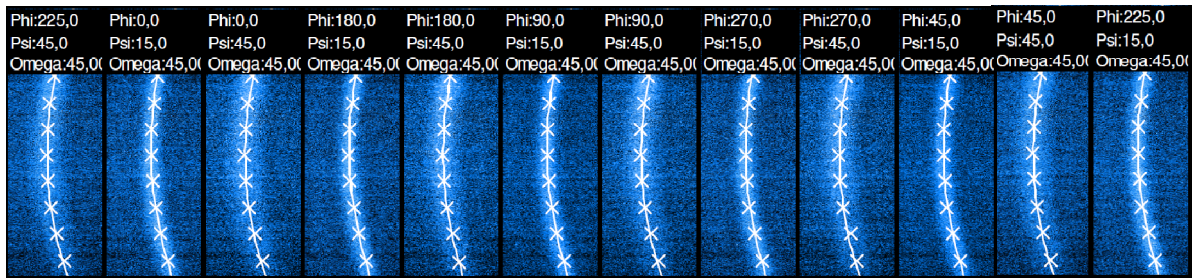
$$p_{11} \sigma_{11} + p_{12} \sigma_{12} + p_{22} \sigma_{22} + p_{13} \sigma_{13} + p_{23} \sigma_{23} + p_{33} \sigma_{33} = \ln \left( \frac{\sin\theta_0}{\sin\theta} \right) \quad \text{Formel 4}$$



$$\text{mit } p_{ij} = \begin{cases} \frac{1}{E}[(1+\nu)f_{ij} - \nu] = \frac{1}{2}s_2f_{ij} + s_1 & \text{wenn } i = j \\ \frac{1}{E}(1+\nu)f_{ij} = \frac{1}{2}s_2f_{ij} & \text{wenn } i \neq j \end{cases} \quad \text{Formel 5}$$

Jedes 2D-Beugungsbild ist mit einer wie in Abbildung 28 b) dargestellten Probenorientierung durch die Drehwinkel  $\omega$ ,  $\psi$  und  $\phi$  verknüpft. Der Beugungsring jedes 2D-Beugungsbildes wird in Segmente aufgeteilt (siehe Abbildung 29), über  $\gamma$  integriert und der entstehende Peak gefittet. Dadurch erhält man je Segment einen Satz von  $(\gamma, 2\theta)$ -Werten. Diese Werte werden bei der Methode der kleinsten Fehlerquadrate genutzt, um den Spannungs- bzw. Dehnungstensor über die Formeln 3 bzw. 4 zu lösen [206, 207]. Weitere Transformationsvorschriften zwischen Beugungsraum, Detektorraum und Probenraum sind in [209] beschrieben.

Für die Eigenspannungsmessung wurden mit der Software GADDS der Bruker AXS GmbH insgesamt zwölf zweidimensionale Röntgenbeugungsbilder, wie in Abbildung 29 zu sehen, unter verschiedenen Drehwinkeln  $\phi$  ( $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $225^\circ$  und  $270^\circ$ ) um die Probenachse und Kippwinkeln  $\psi$  ( $15^\circ$  und  $45^\circ$ ) um die Probenachse  $x$ , aufgenommen.



**Abbildung 29:** Ausschnitte von 2D-Röntgenbeugungsbildern unter verschiedenen Rotationswinkeln  $\phi$  und Kippwinkeln  $\psi$  mit je 8 Segmenten in denen das Maximum (Kreuz) mit der Software LEPTOS bestimmt wurde

Die Verzerrung kann sehr präzise bei hohen  $2\theta$ -Beugungswinkeln bestimmt werden. Deshalb wurde die (1 1 6)-Gitterebene der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase bei ca.  $81^\circ$  für die weitere Auswertung gewählt.

Für die Bestimmung der mechanischen Eigenspannungen sind die röntgenelastischen Konstanten  $s_1$  und  $1/2s_2$  notwendig. Diese wurden mit dem Programm ELASTIX der Bruker AXS GmbH und der theoretischen Module  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  und  $C_{44}$  aus [210] des idealen  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Einkristalls für jede Ebene mit den Indizes  $h$ ,  $k$  und  $l$  berechnet und sind in Tabelle 2 enthalten.

Die Auswertung der Eigenspannungen erfolgte mit der Software LEPTOS der Bruker AXS GmbH, den 12 Röntgenbeugungsbildern, den röntgenelastischen Konstanten und Strukturdaten der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Phase aus der ICSD-Datenbank. Bei der Auswahl des

Berechnungsmodells wurde die Eigenspannung  $\sigma_{zz}$  in Schichtnormalenrichtung (siehe Abbildung 27 auf S. 45) wegen der Oberflächennähe vernachlässigt.

<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>s<sub>1</sub></b> [1e-11 1/Pa]	<b>1/2s<sub>2</sub></b> [1e-11 1/Pa]	<b>E-Modul</b> [GPa]	<b>Querkontraktionszahl</b>
0	0	4	-0,0629	0,3558	341,3	0,215
1	0	0	-0,0555	0,3421	348,9	0,193
1	0	1	-0,0557	0,3393	352,7	0,197
1	0	2	-0,0588	0,3457	348,5	0,205
1	0	3	-0,0606	0,3501	345,4	0,209
1	0	6	-0,0622	0,3541	342,5	0,213
1	1	0	-0,0555	0,3421	348,9	0,193
1	1	2	-0,0562	0,3401	352,3	0,198
2	0	0	-0,0555	0,3421	348,9	0,193
1	0	9	-0,0625	0,3550	341,9	0,214
2	0	3	-0,0573	0,3424	350,8	0,201
1	1	6	-0,0610	0,3513	344,6	0,210

**Tabelle 2:** Röntgenelastische Konstanten  $s_1$  und  $1/2s_2$ , E-Modul und Querkontraktionszahl für die hexagonale  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Phase in Abhängigkeit der (hkl)-Ebenen

Eine weitere Untersuchungsmethode der Röntgendiffraktometrie, die in dieser Arbeit genutzt wurde, ist die Bestimmung von Vorzugsorientierungen, bzw. Texturen von Schichten. Diese können sehr gut durch Polfiguren beschrieben werden. Polfiguren sind Intensitätsverteilungsdiagramme, die in einem Polarkoordinatensystem mit dem radialen Winkel  $\alpha$  und dem azimuthalen Winkel  $\beta$  dargestellt werden [209].

Sie entstehen, indem man den  $2\theta$ -Winkel auf der Position eines Röntgenreflexes (Gitterebene) fixiert und anschließend die zweidimensionalen Beugungsbilder analog zum experimentellen Aufbau in Abbildung 28 b) aufnimmt. Dabei wird die Probenorientierung bei jedem 2D-Beugungsbild systematisch mit einer definierten Schrittweite in den Winkeln  $\omega$ ,  $\varphi$  und  $\psi$  variiert. Der Zusammenhang der Polfigurwinkel ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), der Probenorientierung ( $\omega$ ,  $\varphi$ ,  $\psi$ ) und dem Beugungskegel ( $2\theta$ ,  $\gamma$ ) wird nach [209] definiert durch:

$$\alpha = \sin^{-1}h_3, \quad \beta = \begin{cases} \cot^{-1}\frac{h_1}{h_2} & \text{wenn } h_2 \geq 0 \ (0 < \beta < \pi) \\ \pi + \cot^{-1}\frac{h_1}{h_2} & \text{wenn } h_2 < 0 \ (\pi < \beta < 2\pi) \end{cases} \quad \text{Formel 6}$$

Die Transformationsvorschriften für  $h_1$ ,  $h_2$  und  $h_3$  entsprechen dabei denen von Formel 3. Mit der Software TEXTURE der Bruker AXS GmbH wurden die 2D-Beugungsbilder verarbeitet und die Intensitäten in der Polfigur dargestellt.

Eine Variante zur Bestimmung von Vorzugsorientierungen ist die Berechnung der Texturfaktoren  $T_i$  nach Harris [211]. Dabei werden die experimentell gemessenen



Intensitäten der (hkl)-Röntgenreflexe  $I_{(hkl),\text{experimentell}}$  in Relation zu den Intensitäten von Reflexen einer untexturierten Probe  $I_{(hkl),\text{untexturiert}}$  gesetzt und auf die Anzahl  $n$  der in Betracht gezogenen Reflexe wie folgt normiert [129]:

$$T_i = \frac{\frac{I_{(hkl),\text{experimentell}}}{I_{(hkl),\text{untexturiert}}}}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I_{(hkl),\text{experimentell}}}{I_{(hkl),\text{untexturiert}}}} \quad \text{Formel 7}$$

Hat ein gemessener Röntgenreflex eine höhere Intensität  $I$  als der entsprechende Reflex der untexturierten Referenz, so kann der zugehörige Texturparameter  $T_i$  Werte von ( $1 < T_i < n$ ) annehmen. Bei kleineren gemessenen Intensitäten  $I$  nimmt der Texturparameter  $T_i$  Werte von ( $0 \leq T_i < 1$ ) an. Liegt in einer Probe keine Vorzugsorientierung vor, so sind alle Texturparameter gleich eins.

### 3.7 Scratchtest zur Bestimmung der Haftfestigkeit von Schichten

Für die Untersuchung der Haftfestigkeiten von PVD-Schichten auf den jeweiligen metallischen Substraten wurde der Scratchtest gewählt. Im Vergleich zu anderen Verfahren aus [212] bietet dieser die beste Eignung im Hinblick auf Praktikabilität, Reproduzierbarkeit, Messzeit und Lieferung von Kennwerten.

Die Durchführung der Messungen erfolgte nach DIN1071-3 mit dem Scratchtester Revetest (Baujahr 2007) der Firma CSM Instruments. Dieser verfügt über einen Indenter mit Rockwelldiamant (400  $\mu\text{m}$  Durchmesser), einen geregelten Krafterzeuger und Kraftsensor, einen Wegaufnehmer, einen beweglichen Probenstisch, einen akustischen Schallemissionssensor, ein Lichtmikroskop mit Kamera und einen Steuer-PC.

Die Last wurde progressiv mit einer Geschwindigkeit von 100 N/min erhöht, während der Indenter mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/min voranschritt. Mit den aufgezeichneten Messdaten wurden die kritischen Lasten anhand der Ausschläge für Schallemission, Kraft, Weg und anhand visueller Abplatzungen bestimmt. Dabei wurde die erste kritische Last  $L_{C1}$  für den ersten Schichtdefekt und die zweite kritische Last  $L_{C2}$  für den kompletten Ausfall der Schicht festgesetzt.

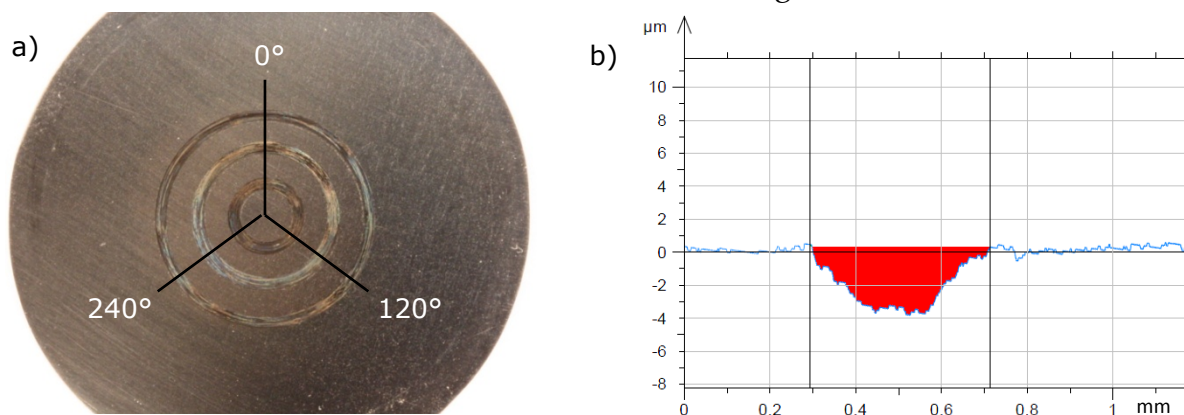
### 3.8 Tribometertest zur Bestimmung von Verschleißkennwerten

Für die Bestimmung von Schichtverschleiß- und Reibkennwerten wurde ein Hochtemperaturtribometer der Firma CSM Instruments gewählt. Alle Versuche wurden mit dem „ball-on-disc“-Verfahren, bei dem eine Kugel auf einer rotierenden Probe reibt, unter gleichen Testparametern bei Raumtemperatur durchgeführt. Typische

Parameter aus der Literatur wurden verglichen [7, 56, 58, 194, 213] und für das Schichtsystem entsprechend angepasst. Dabei betrug die Reibgeschwindigkeit des Reibpartners konstant 10 cm/s bei einer Drucklast von 5 N und einem gesamten Reibweg von 500 m. Als Reibpartner wurde eine metallische Kugel aus einer 100Cr6-Legierung mit einem Durchmesser von 6 mm verwendet.

Der Reibkoeffizient  $\mu_r$  ergab sich aus dem Mittelwert der in Echtzeit gemessenen Reibkoeffizienten über den gesamten Reibweg. Der Verschleißkoeffizient der Schicht wurde durch die Querschnittsfläche der Reibspur auf der Probe und der Verschleißkoeffizient der Kugel über den Durchmesser der abgeschliffenen Kugelkappe bestimmt.

Die Durchführung der Messungen erfolgte mit jeweils zwei Tribometertests zu jedem Schichtsystem. Bei zu großen Abweichungen der beiden Tests wurde ein dritter Tribometertest durchgeführt, um den statistischen Messfehler zu reduzieren. Im Anschluss wurden mit dem 2D-Profilometer Surtronic 25 der Firma Taylor-Hobson die Tribometerrillen mit jeweils 3 Messungen im Winkel von 0°, 120° und 240° (wie in Abbildung 30 a) aufgenommen und die Querschnittsflächen (rot in Abbildung 30 b) der Tribometerrillen über die Software „TalyProfile Silver“ der Fa. Taylor-Hobson bestimmt und der arithmetische Mittelwert der drei Ergebnisse ermittelt.

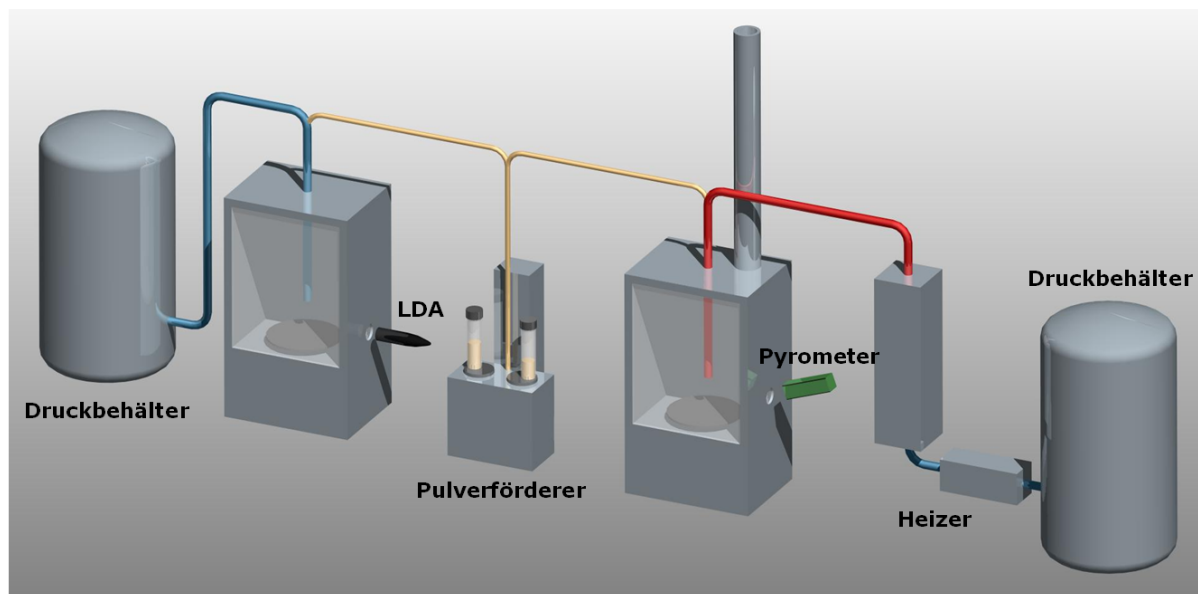


**Abbildung 30:** a) Makrofotografie einer Tribometerprobe mit 3 Tribometerspuren und den eingezeichneten Messpositionen der Profilometerlinien b) Auswertung einer Profilometerlinie (blau) mit Flächenbestimmung (rot) durch Integration über den Graben der Profilometerspur

### 3.9 Erosionstest zur Feststellung der Erosionsbeständigkeit

Die Durchführung der Erosionstests erfolgte mit einem Prototyp eines Erosionsprüfstandes, der im Projekt „Anlage zur Prüfung von Erosionsschutzschichten“ mit dem Industriepartner Rolls-Royce Deutschland zusammen am Lehrstuhl Metallkunde und Werkstofftechnik der BTU Cottbus entwickelt wurde.

Der Prüfstand basiert auf einer modifizierten Sandstrahlanlage. Seine Besonderheit, im Vergleich zu herkömmlichen Sandstrahlanlagen, ist die Zusammenführung von Sand und Druckluft bereits weit vor der Düse in einem Beschleunigungsrohr. Dadurch wird eine sehr hohe Geschwindigkeit der Partikel erreicht. Desweiteren verfügt der verwendete Erosionsprüfstand über einen Pulverförderer, der ganz definierte und reproduzierbare Sandmengen pro Zeiteinheit fördert. In der Abbildung 31 ist dieser Prüfstand schematisch und in Abbildung 32 als Foto zu sehen.

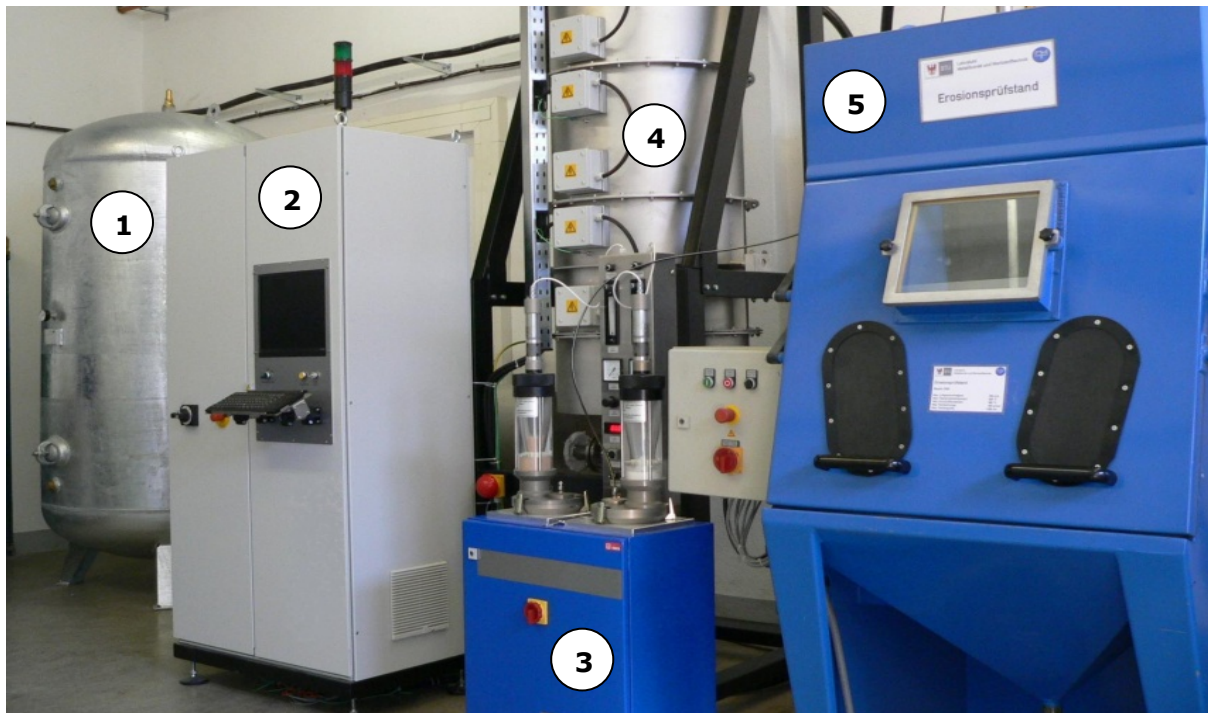


**Abbildung 31:** vereinfachte schematische Darstellung der wesentlichen Komponenten des Erosionsprüfstandes, sowie Messtechnik wie LDA (Laser-Doppler-Anemometer) und Pyrometer zur Temperaturbestimmung

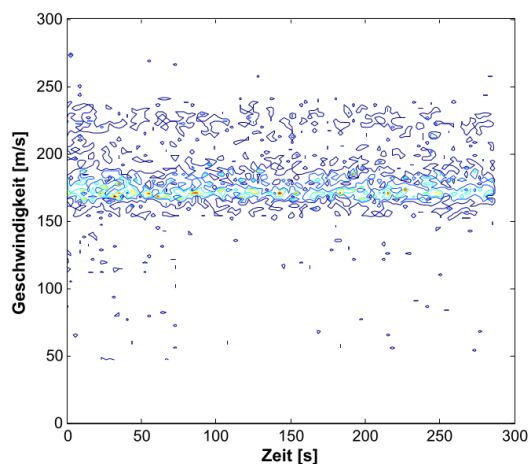
Vor dem Druckbehälter befinden sich zusätzlich ein Kompressor, ein Lufttrockner und ein Partikelfilter, um kontinuierlich einen konstanten Druck, konstante Feuchtigkeit und einen fremdkörperfreien Luftstrom zu gewährleisten.

In der Vorbereitung der Erosionstests wurden nach Auswertung der Literaturdaten [3, 5, 189, 190, 214-217] Testparameter aufgestellt und anschließend deren Eignung in Vorversuchen geprüft. Dabei wurde für den entwickelten Erosionsprüfstand eine sehr gute Stabilität der Partikelgeschwindigkeit und Partikelfördermenge über die Zeit festgestellt.

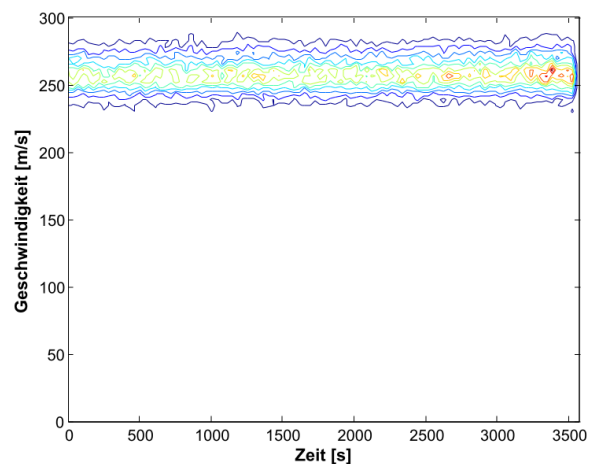
Diese Vorversuche zeigten, dass bei der Partikelgeschwindigkeit A in Höhe von 170 m/s die Erosionsrate der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schichten so gering ist, dass ein Masseverlust erst nach mehreren hundert Gramm Strahlmittel auftrat. Daher wurde die Partikelgeschwindigkeit B auf 260 m/s erhöht. Die Bestimmung der Partikelgeschwindigkeiten A und B aus Abbildung 33 und 34 erfolgte mit einem Laser-Doppler-Anemometer im Rahmen einer Studienarbeit [218].



**Abbildung 32:** Ausschnitt der Erosionsforschungsanlage mit Druckbehälter (1), Hochtemperatursteuereinheit (2), Pulverförderer (3), Heizer (4) und Kaltero-sionstestkammer (5)



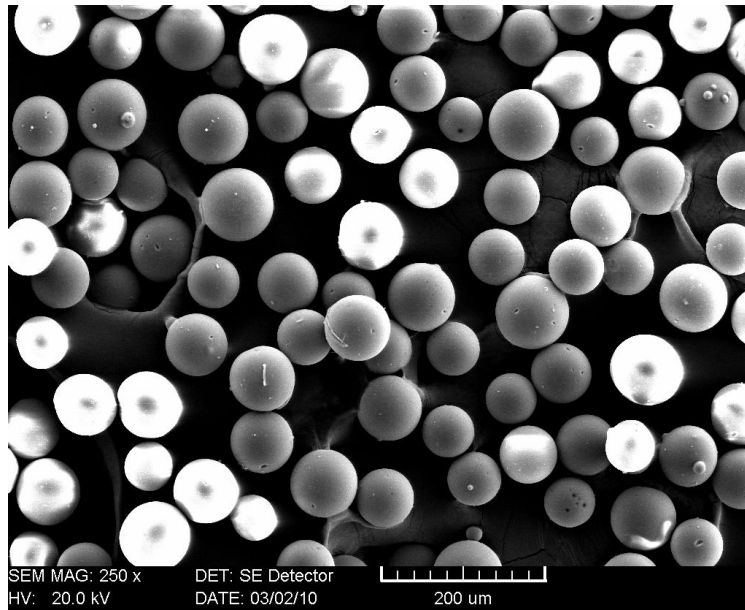
**Abbildung 33:** Partikelgeschwindigkeit A, gemessen mit Laser-Doppler-Anemometrie, Farbverlauf zeigt Häufigkeiten der gemessenen Partikelgeschwindigkeiten



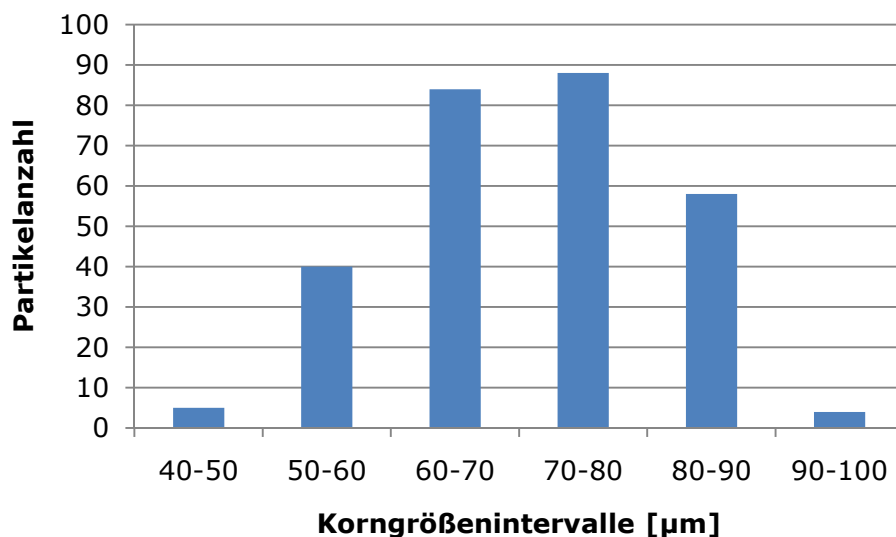
**Abbildung 34:** Partikelgeschwindigkeit B, gemessen mit Laser-Doppler-Anemometrie, Farbverlauf zeigt Häufigkeiten der gemessenen Partikelgeschwindigkeiten

Die Erosionsversuche wurden bei Raumtemperatur und einem senkrechten Einfallswinkel der Partikel auf die Probenoberfläche durchgeführt. Als Erosionsmittel wurden runde „glas micro beads“, wie in Abbildung 35 zu sehen, gewählt. Sie wurden hinsichtlich ihrer Partikelgrößenverteilung, die in Abbildung 36 dargestellt ist, mit Hilfe aufgenommener Bilder des Rasterelektronenmikroskops charakterisiert. Der größte Teil der Partikel hat einen Durchmesser zwischen 50 und 90  $\mu\text{m}$ .

Die Durchführung des Erosionstests wurde in 10 Schritte unterteilt, bei denen jeweils eine definierte Pulvermenge vollständig auf eine kreisrunde Fläche mit einem Durchmesser von etwa 15 mm traf. Nach jedem Erosionsschritt wurde der Masseverlust mit einer Mikrowaage bestimmt und anschließend der nächste Erosionsschritt an derselben Stelle wieder fortgesetzt. Eine Kontrolle der Partikelfördermenge des Pulverförderers erfolgte bei jeder Probe vor dem ersten Schritt des Erosionstests.



**Abbildung 35:** Elektronenmikroskopische Aufnahme des verwendeten Erosionsmittels „glas micro beads“ zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung; Quelle: H. Großmann, A. Maier



**Abbildung 36:** Korngrößenverteilung des verwendeten Erosionsmittels "glas micro beads"; Auswertung von gemessenen Partikelgrößen aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen



## 4 Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel widmet sich der Auswertung der Forschungsergebnisse. Im ersten Abschnitt werden die Resultate der Plasmauntersuchungen ausgewertet. Danach wird die Schichtentwicklung beim HIPIMS- und DC-Sputtern dargestellt. Anschließend folgt eine Analyse der mechanischen Schichteigenschaften der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase. Im letzten Teil wird abschließend die Beschichtung von Demonstratoren mit komplexer Geometrie diskutiert.

### 4.1 Plasmauntersuchungen

In diesem Abschnitt werden die elektrischen Pulsgeometrien der HIPIMS-Leistungsversorgungen und ihr Einfluss auf das durch sie erzeugte Plasma untersucht. Die hierdurch gewonnenen Erkenntnisse zur Korrelation zwischen Beschichtungsparametern und Plasmaparametern, wie z.B. Ionenanteile und Teilchenenergien, stellen ein wichtiges Bindeglied zum darauf folgenden Schichtwachstum dar.

#### 4.1.1 Einfluss der technologischen Parameter auf die Pulsgeometrie

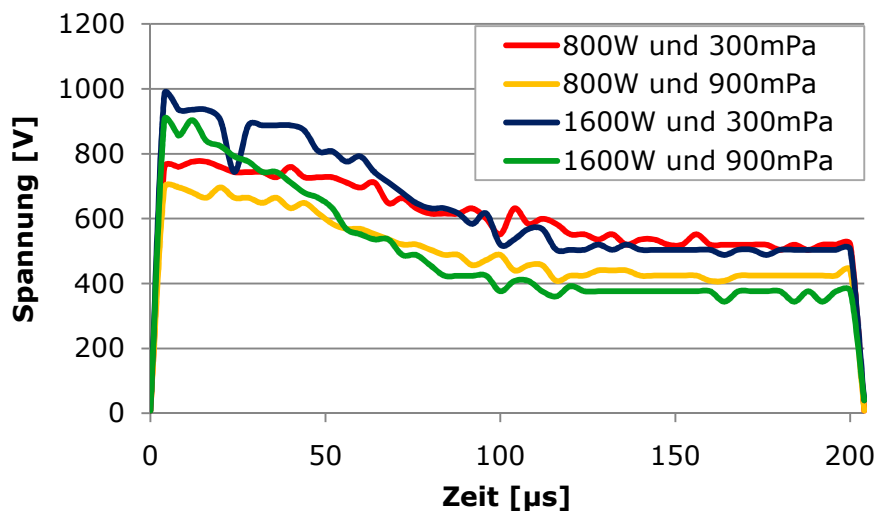
Den größten Einfluss auf die elektrische Pulsgeometrie üben die mittlere Kathodenleistung, Pulsdauer, Pulsfrequenz, Druck und Ionisierungsenergie des Prozessgases, sowie die Leitfähigkeit, Ionisierungs- und Bindungsenergie des Targetmaterials aus. Die drei zuletzt genannten Parameter sind durch das Target vorgegeben und damit unveränderbar. Pulsdauer und Pulsfrequenz wurden konstant gehalten. Bei den Untersuchungen wurden demnach die mittlere Pulsleistung und der Druck des Prozessgases variiert.

Die Entladung der gepufferten elektrischen Leistung erfolgt während einer Anschaltzeit von  $200\text{ }\mu\text{s}$ , was bei einer Frequenz von  $100\text{ Hz}$  2 % der gesamten Zeit entspricht. In der restlichen Zeit werden die Kondensatorbänke der HIPIMS-Leistungsversorgungen wieder aufgeladen, wobei keine Leistung an die Kathode abgegeben wird. Da nur in der Anschaltzeit von 2 % die Entladung erfolgt, ist rechnerisch für eine rechteckige Pulsform die Pulsleistung 50mal höher, als die mittlere Leistung.

Praktisch werden rechteckige Pulsformen nicht erreicht, da die Entladung sehr schnell abläuft. Dadurch sind die Pulsleistungen in der Pulsspitze etwa um den Faktor 200 höher, als die mittlere Leistung, die von der Leistungsversorgung aufgenommen wird.



Wie Abbildung 37 zeigt, liegt nach dem Anschalten die Spannung nahezu sofort an. Die Verdopplung der mittleren Leistung von 800 W auf 1600 W ist die Spannung am Pulsbeginn nur etwa 20 % höher. Die Messungen haben ergeben, dass der sich anschließende Spannungsabfall bei einem höheren Kammerdruck größer ist. Die Ursache dafür ist, dass mehr Ladungsträger im Plasma zur Verfügung stehen, die das elektrische Potential rascher abbauen. Ein höherer Kammerdruck führt wegen der verkürzten mittleren freien Weglänge zu häufigeren Kollisionen, wodurch mehr Ionen erzeugt werden.



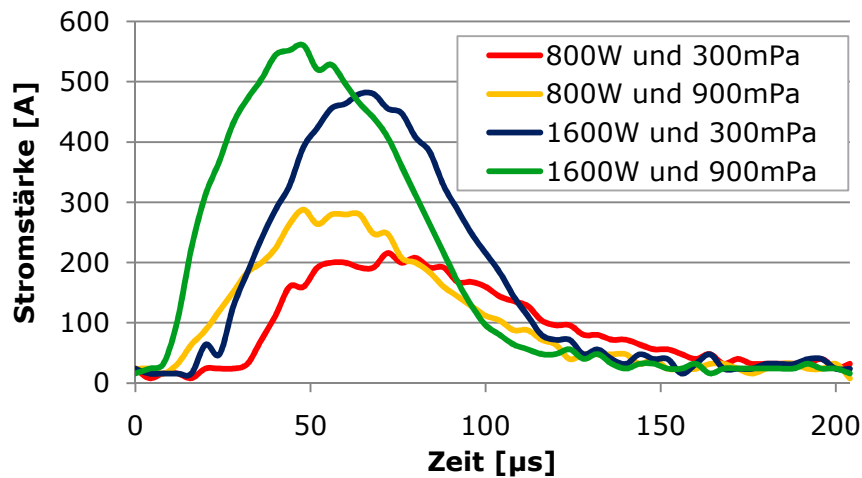
**Abbildung 37:** Spannungskennlinien bei unterschiedlichen Kammerdrücken und mittleren Leistungen

Die Pulsstromstärke im HIPIMS-Modus ist an ihrem Maximum im Vergleich zur Stromstärke des konventionellen DC-Sputterns um den Faktor 100 höher. Eine Verdopplung der mittleren Leistung (siehe Abbildung 38) bewirkt in etwa eine doppelt so hohe maximale Pulsleistung. Bei geringeren Leistungen verbreitert sich die Pulsform. Mit einem höheren Kammerdruck beginnt der Stromfluss deutlich zeitiger und erreicht ein stärkeres Maximum.

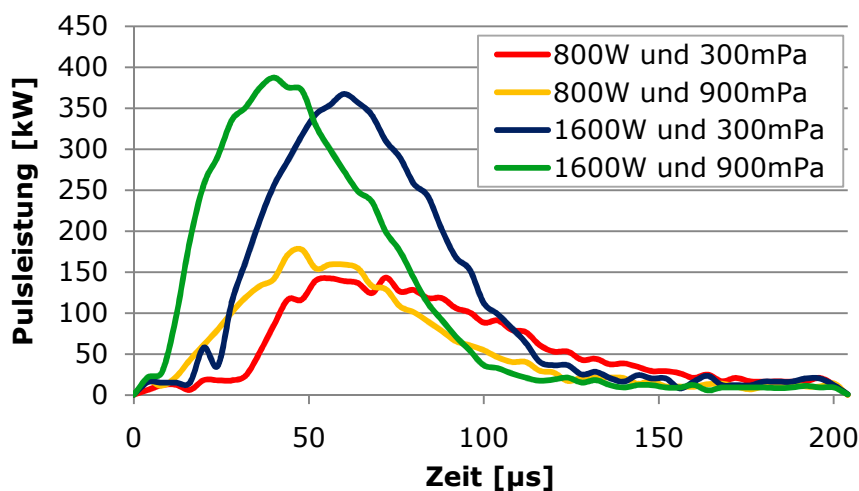
Der Verlauf der Pulsleistungen, wie in Abbildung 39 zu sehen, ist dem der Stromstärke sehr ähnlich. Eine doppelte mittlere Leistung erzeugt etwa eine doppelte Pulsleistung und höhere Drücke bewirken eine zeitigere Pulsentladung. Setzt man die maximale Pulsleistung in das Verhältnis zur Targetoberfläche, so erhält man bei 800 W mittlerer Leistung eine Leistungsdichte von ca.  $0,4 \text{ kW/cm}^2$  und für 1600 W eine Leistungsdichte von ca.  $0,9 \text{ kW/cm}^2$ . Im DC-Modus beträgt die Leistungsdichte bei 800 W Leistung ca.  $0,002 \text{ kW/cm}^2$  und bei 1600 W ca.  $0,004 \text{ kW/cm}^2$ . Demzufolge



ist die Leistungsdichte auf der Kathodenoberfläche im HIPIMS-Modus rund 200mal höher, als im DC-Modus.



**Abbildung 38:** Verlauf der Stromstärke bei unterschiedlichen Kammerdrücken und mittleren Leistungen



**Abbildung 39:** Verlauf der Pulsleistung bei unterschiedlichen Kammerdrücken und mittleren Leistungen

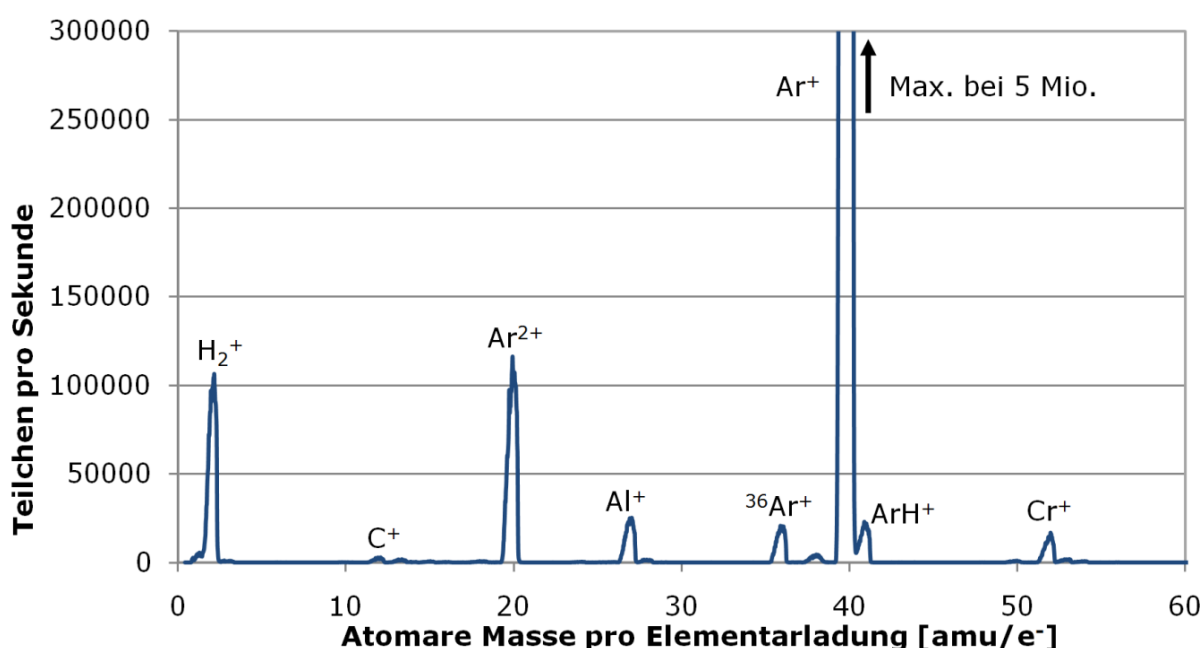
#### 4.1.2 Bestimmung der Bestandteile des Plasmas

In diesem und den beiden nachfolgenden Abschnitten wird der Einfluss der unterschiedlichen Pulsgeometrien des HIPIMS-Verfahrens auf das Plasma betrachtet und ein Vergleich zum konventionellen DC-Verfahren gezogen. Da sich das HIPIMS-Verfahren größtenteils durch seine hohen Ionenanteile und deren Energieverteilungen vom konventionellen DC-Verfahren unterscheidet, liegt der Schwerpunkt der folgenden Analysen bei den Ionen.

Zu Beginn der Plasmauntersuchung muss als erstes festgestellt werden, welche Ionen und geladenen Verbindungen im Plasma existieren. Danach können diese quan-

tifiziert werden. Weitere Plasmauntersuchungen dieser Arbeit sind den Energieverteilungen der beteiligten Ionenarten gewidmet.

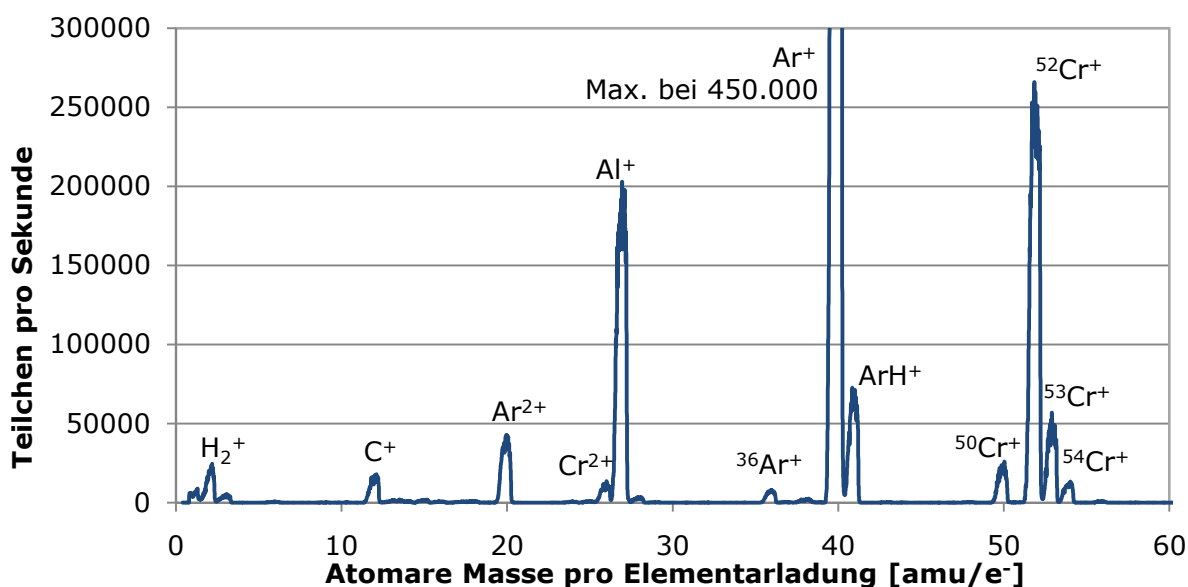
Abbildung 40 zeigt das Massenspektrum positiv geladener Teilchen im konventionellen DC-Plasma. Dieses zeichnet sich durch einen extrem dominanten  $\text{Ar}^+$ -Peak aus, der bei 40 amu liegt und dessen Maximum sich bei einer Intensität von 5 Mio. Teilchen pro Sekunde befindet. Die sehr hohe Zahl einwertiger Argonionen bewirkt eine relativ hohe Zahl zweiwertiger Argonionen. Das ist ein Resultat aus der höheren Kollisionswahrscheinlichkeit von einfach geladenen Argonionen mit weiteren Teilchen, wodurch bei ausreichender Energieübertragung das zweite Elektron abgespalten wird.



**Abbildung 40:** Massenspektrum von positiv geladenen Teilchen im konventionellen DC-Plasma bei einer Teilchenenergie von 3,7 eV im Abstand von 5 cm zum  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Pulvertarget bei 300 mPa und 800 W Leistung

Im Vergleich zu den Prozessgasionen fällt die Zahl der Targetionen  $\text{Cr}^+$ ,  $\text{Al}^+$  und  $\text{C}^+$  sehr gering aus. Zueiwertige Targetionen, für deren Entstehung deutlich höhere Ionisierungsenergien notwendig sind, haben so geringe Anteile, dass sie im Massenspektrum nicht mehr aufgelöst werden können (Abbildung 40).

Bei gleichen Synthesebedingungen erhält man für das HIPIMS-Verfahren das Massenspektrum in Abbildung 41. Es zeigt, dass die Teilchenzahl der  $\text{Ar}^+$ -Ionen im Vergleich zum DC-Sputtern auf weniger als ein Zehntel sinkt. Gleichzeitig reduziert sich die Menge der  $\text{Ar}^{2+}$ -Ionen auf ein Drittel.



**Abbildung 41:** Massenspektrum von positiv geladenen Teilchen im HIPIMS-Plasma bei einer Teilchenenergie von 3,2 eV im Abstand von 5 cm zur Kathode bei 300 mPa und 800 W mittlerer Leistung

Dafür steigt die Zahl der Targetionen  $\text{Cr}^+$  und  $\text{Al}^+$  sehr deutlich an, sodass diese etwa die Hälfte des  $\text{Ar}^+$ -Niveaus erreichen. Die 1. Ionisierungsenergie des Kohlenstoffs liegt fast doppelt so hoch wie die des Aluminiums. Die kinetische Energie der Teilchen im Plasma ist zwar ausreichend, jedoch ist die Wahrscheinlichkeit gering, dass diese bei einer Kollision für die Ionisierung vollständig übertragen wird. Die Konsequenz davon ist ein geringer  $\text{C}^+$ -Anteil.

Im Vergleich zum DC-Sputtern treten neben den doppelt geladenen  $\text{Cr}^{2+}$ -Ionen auch Ionen der natürlichen und stabilen Chrom-Isotope bei 50, 53 und 54 amu auf.

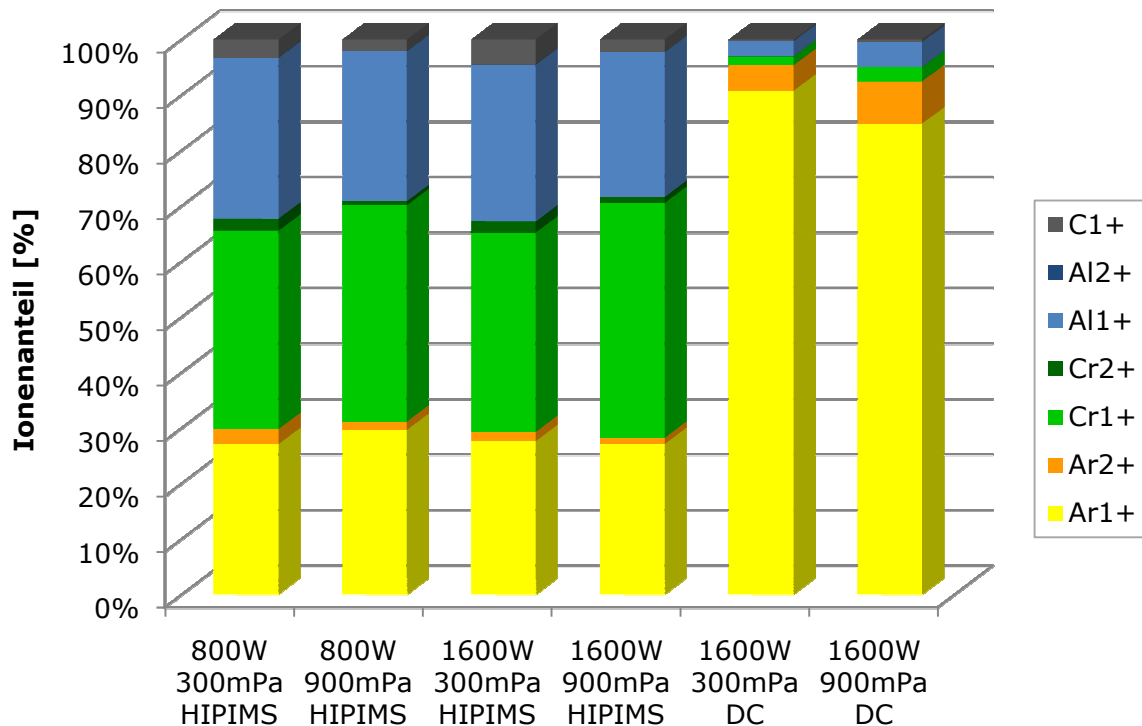
#### 4.1.3 Einfluss der Pulsparameter auf den Ionenanteil

Die Massenspektren aus dem vorangegangenen Abschnitt wurden für Teilchen mit einer konstanten Energie am Maximum ihrer Energieverteilung gemessen. Nun ist es möglich, die Höhe der Peaks miteinander ins Verhältnis zu setzen, um so die Ionenanteile zu bestimmen. Diese Ionenanteile sind jedoch nur für die jeweilig gemessene Teilchenenergie gültig und können sehr stark in Abhängigkeit der Teilchenenergie abweichen.

Um eine energieunabhängige Aussage zu den Ionenanteilen zu treffen, wurde zu jeder einzelnen Ionenmasse das komplette Energiespektrum gemessen. Anschließend wurden die Gesamtcounts, die der Fläche einer Energieverteilung entsprechen, bestimmt und ins Verhältnis zur Summe aller Energieverteilungen gesetzt. Die Isotope des Chroms, die anteilig 16,2 % des gesamten Chroms einnehmen, tragen zum Io-

nenanteil des Chrms bei. Sie wurden nicht separat gemessen, sondern über den Korrekturfaktor  $K = \frac{1}{1 - \text{Isotopanteil}} = 1,19$  hinzugerechnet, was der Realität sehr nahe kommt. Abbildung 42 zeigt die beschriebenen Ergebnisse. Als Vergleich dienen zwei DC-Versuche, die unter gleichen Bedingungen gemessen wurden.

Die gleichzeitige Messung von Ionen und Neutralteilchen ist mit dem Massenspektrometer EQP500 nicht möglich, weswegen keine Relation von Neutralteilchen zu Ionen bestimmbar war.

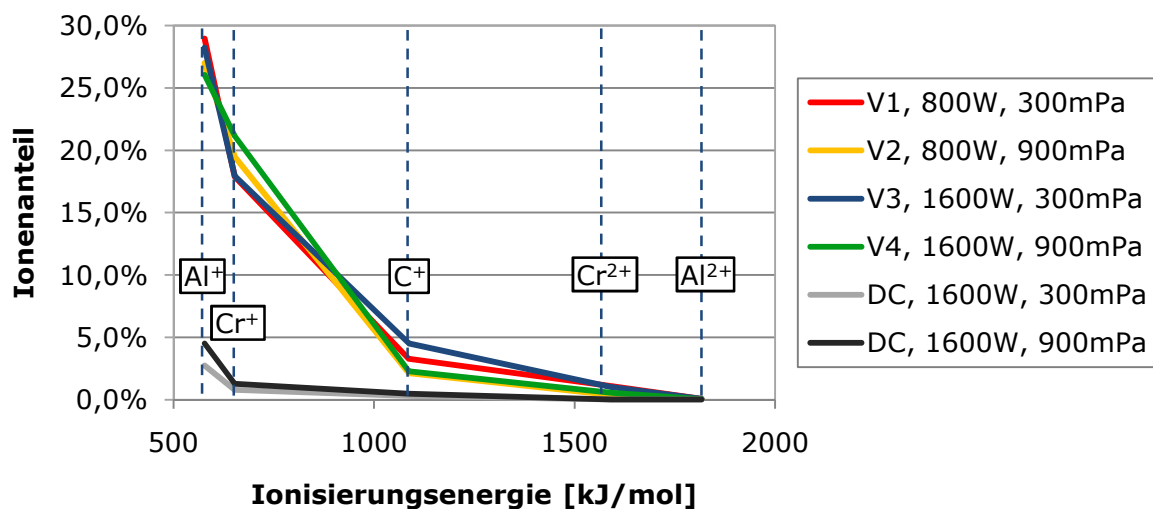


**Abbildung 42:** Ionenanteile verschiedener Beschichtungen in Abhängigkeit von Kammerdruck und mittlerer Leistung für HIPIMS und DC-Sputtern mit einem  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Pulvertarget

Allgemein ist festzustellen, dass bei allen HIPIMS-Versuchen im Vergleich zum DC-Sputtern der Ionenanteil des ein- und zweiwertigen Argons zugunsten der Target-Ionen auf etwas weniger als ein Drittel sinkt. Interessant ist dabei, dass die Variationen der gewählten Druck- und Leistungswerte bei den HIPIMS-Versuchen auf die Ionenanteile nur einen marginalen Einfluss haben.

Vergleicht man das HIPIMS-Verfahren mit dem DC-Verfahren, so haben beide die gleiche mittlere Leistung. Da beim HIPIMS-Verfahren während des Pulses eine etwa 200fach höhere Leistung als beim DC-Verfahren vorliegt, verringert sich wie in [100] der Argonionenanteil und der Targetionenanteil steigt durch die Zunahme der Leistung an.

Bei höherem Druck sinkt der Anteil der  $C^+$ - und  $Al^+$ - Ionen, wodurch der Anteil der  $Cr^+$ -Ionen steigt. Der geringere Anteil an doppelt geladenen Chrom- und Argonionen bei 900 mPa könnte, wie nach *Burcalova* [100] beschrieben, an einem starken Ladungsträgeraustausch mit den umgebenden Gas-Atomen liegen. Durch den höheren Druck geht infolge der Thermalisierung der Anteil hochenergetischer Teilchen zurück, die die deutlich höheren Ionisierungsenergien von  $Cr^{2+}$ ,  $Ar^{2+}$  und  $C^+$  aufbringen. Bedingt durch die Stöchiometrie des Targets fallen im Plasma auf zwei Anteile Chrom ein Anteil Aluminium. Dennoch liegen beim DC-Sputtern mehr Aluminium-Ionen als Chromionen vor. Abbildung 43 zeigt, dass dafür die niedrigere 1. Ionisierungsenergie für Aluminium mit 577,5 kJ/mol im Vergleich zu 652,9 kJ/mol für Chrom verantwortlich ist.



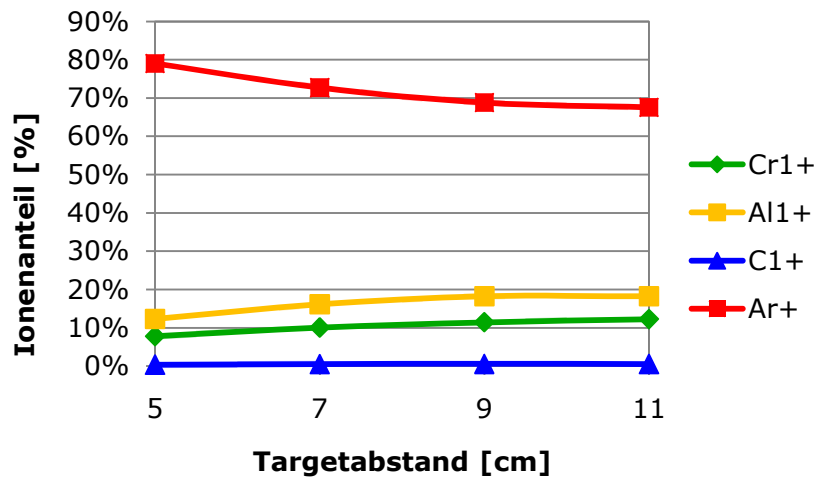
**Abbildung 43:** Zusammenhang von Ionisierungsenergie und Ionenanteil beim HIPIMS- und DC-Verfahren an Stützstellen der Ionen, bereinigt um dem Stöchiometriefaktor 2 für Chrom

Kohlenstoff lässt sich nur schwer ionisieren, da seine 1. Ionisierungsenergie 1086,5 kJ/mol beträgt, die damit deutlich höher ist, als die von Aluminium und Chrom.

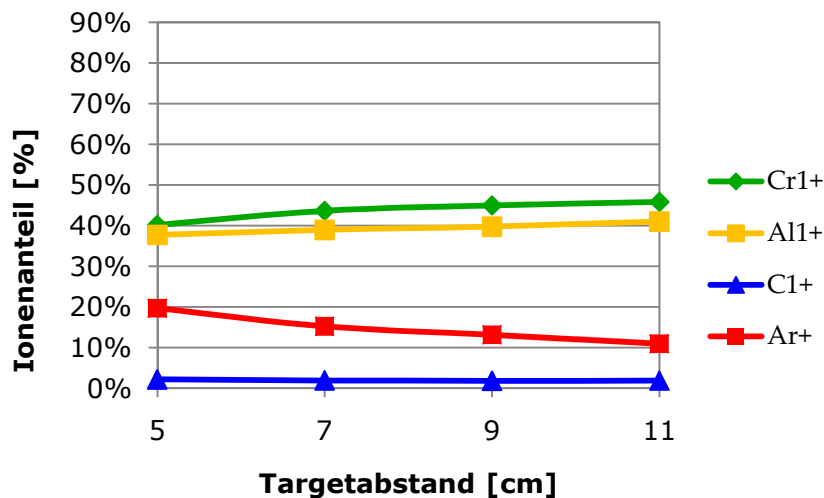
Beim HIPIMS-Verfahren treten  $Cr^{2+}$ -Ionen viel häufiger auf, als  $Al^{2+}$ -Ionen. Das kann über die 2. Ionisierungsenergie begründet werden. Sie beträgt für Chrom 1590,6 kJ/mol und für Aluminium 1816,7 kJ/mol. Eine niedrigere 2. Ionisierungsenergie und ein höherer stöchiometrischer Atomanteil führen zu einem höheren Anteil an  $Cr^{2+}$ -Ionen. Günstig für die Entstehung von  $Cr^{2+}$ -Ionen wirkt sich wiederum ein niedriger Druck aus. Er führt zu längeren Beschleunigungswegen der Ionen, was stärkere Kollisionsenergien freisetzt. Diese genügen, um die zweite

Ionisationsstufe von Chrom zu erreichen. Gleiches gilt für die erste Ionisationsstufe von Kohlenstoff.

Gerade für die Beschichtung von Bauteilen ist die Betrachtung der Ionenanteile in Abhängigkeit vom Target-Substratabstand wichtig. Für das DC-Sputtern wurden die in Abbildung 44 gezeigten Werte gemessen. Zum Vergleich dazu sind die Ergebnisse des HIPIMS-Verfahrens in Abbildung 45 dargestellt.



**Abbildung 44:** Abhängigkeit des Targetabstandes auf den Ionenanteil beim DC-Sputtern mit 800 W Leistung und 300 mPa Kammerdruck



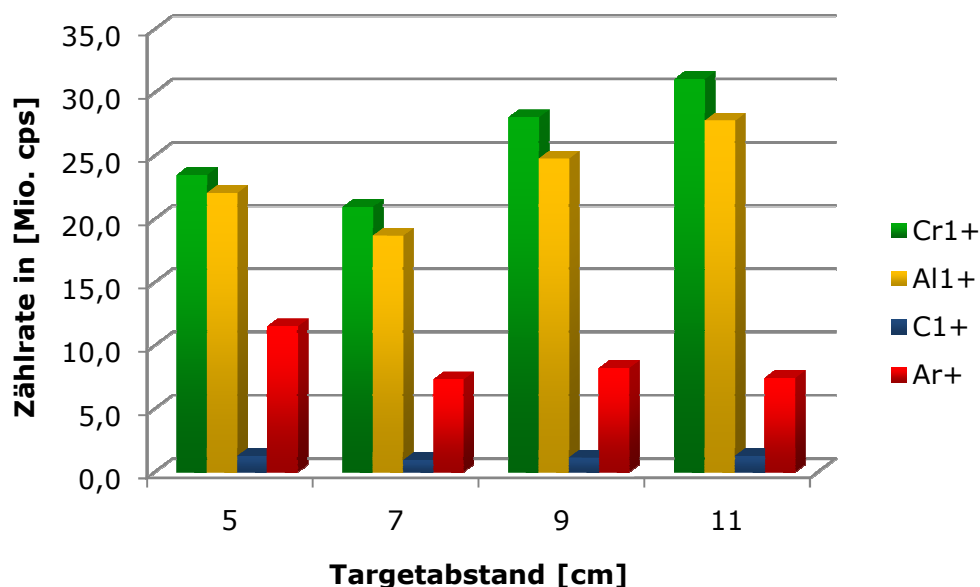
**Abbildung 45:** Einfluss des Targetabstandes auf den Ionenanteil beim HIPIMS-Verfahren mit 800 W mittlerer Leistung und 300 mPa Kammerdruck

Beim konventionellen DC-Sputtern liegt ein sehr dominanter Argonionenanteil vor, der sich mit zunehmender Entfernung zur Kathode im Abstand zwischen 5 und 11 cm kontinuierlich von 79 auf 68% reduziert. Im Gegenzug steigen die Gehalte an Aluminium- und Chromionen, während der Kohlenstoff keine nennenswerte Änderung aufweist. Eine Begründung für den Anstieg des Targetionenanteils mit zuneh-

mendem Abstand vom Target liefert *de Poucques* [117]. Demnach werden neutrale Target-Atome erst auf dem Weg zum Substrat und besonders in Substratnähe ionisiert. Ein anderer Grund ist die kleiner werdende Relation von Ionenentstehung zu Rekombination des Argons mit steigendem Kathodenabstand, was durch die absoluten Zählraten in Abbildung 46 nachgewiesen wird.

Beim HIPIMS-Verfahren zeigt der Ionenanteil des Prozessgases Argon mit steigender Entfernung zum Target die gleiche fallende Tendenz wie beim DC-Sputtern, wenngleich auf vierfach niedrigerem Niveau. Wie beim DC-Sputtern steigt der Anteil an Chrom- und Aluminiumionen mit zunehmendem Abstand zum Target, während sich der Kohlenstoffanteil nicht signifikant ändert. Im HIPIMS-Verfahren ist der Chromionenanteil höher als der Aluminium-Ionenanteil. Beim DC-Sputtern sind die Verhältnisse genau umgekehrt. Der Grund dafür ist, dass sich Aluminium beim DC-Sputtern deutlich leichter ionisieren lässt als Chrom. Im HIPIMS-Modus hingegen lassen sich beide sehr gut ionisieren, jedoch ist Chrom, bedingt durch die Stöchiometrie des Targets, dabei in der doppelten Menge vorhanden.

In Ergänzung zu den relativen Ionenanteilen aus Abbildung 45 zeigt Abbildung 46 die absoluten Zählraten für die Ionen beim HIPIMS-Verfahren. Es ist hervorzuheben, dass bei zunehmenden Target-Abständen zwischen 7 und 11 cm die Zählraten der Target-Ionen steigen, während die Zählraten von Argon annähernd gleich bleiben.



**Abbildung 46:** Absolute Zählraten beim HIPIMS in Abhängigkeit des Targetabstandes für einwertige Ionen bei 800 W mittlerer Leistung und 300 mPa Kammerdruck mit einem  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Pulvertarget

Die Verteilung der Ionenanteile ist an den Stellen, an denen später Bauteile positioniert werden relativ stabil. Es ist jedoch zu beachten, dass Bauteile mit komplexer Geometrie wie beispielsweise Turbinenschaufeln das Plasmafeld stark verzerren. Dadurch werden die Ionen besonders bei einem hohen BIAS in Abhängigkeit ihrer Masse und Ladung unterschiedlich abgelenkt. Das kann zu einer inhomogenen räumlichen Verteilung der Ionen führen. Durch die vorgestellten Meßergebnisse an einfachen Flachsubstraten kann das nur unzureichend wiedergegeben werden.

### 4.1.4 Einfluss der Pulsparameter auf die Ionenenergieverteilung

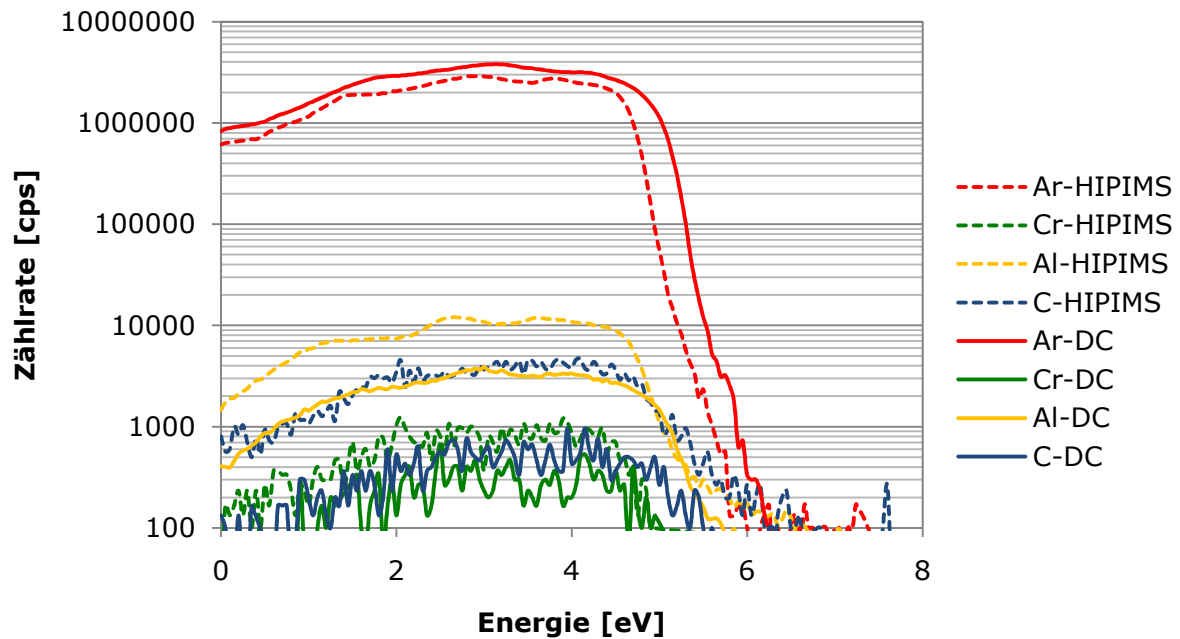
Nachdem im vorangegangenen Abschnitt die höhere Ionisierung der Target-Atome mit dem HIPIMS-Verfahren im Vergleich zum DC-Verfahren nachgewiesen wurde und die Ionenanteile bekannt sind, stellt sich die Frage, wie stark diese Ionen beschleunigt werden und welche Energie sie dadurch erreichen können. Eine geeignete Darstellungsform dafür sind Energieverteilungsdiagramme, bei denen die Zählrate der Teilchen des Detektors der Plasmaanalytik in Abhängigkeit von der Teilchenenergie aufgetragen wird.

Abbildung 47 zeigt die Energieverteilungen von Neutralteilchen und vergleicht diese für HIPIMS und DC-Sputtern, sowie für alle beteiligten Elemente. Alle Energieverteilungen entsprechen denen von niederenergetischen Teilchen, die sich typischerweise im Intervall von 0 bis maximal 6 eV erstrecken. Ihr Maximum liegt bei etwa 3,7 eV. Zwischen 4,5 und 6 eV fällt die Zählrate stark ab. Neutralteilchen des DC-Sputterns haben annähernd den gleichen Verlauf wie beim HIPIMS-Verfahren. Den größten Anteil der Neutralteilchen nimmt mit über 99 % das Prozessgas Argon ein.

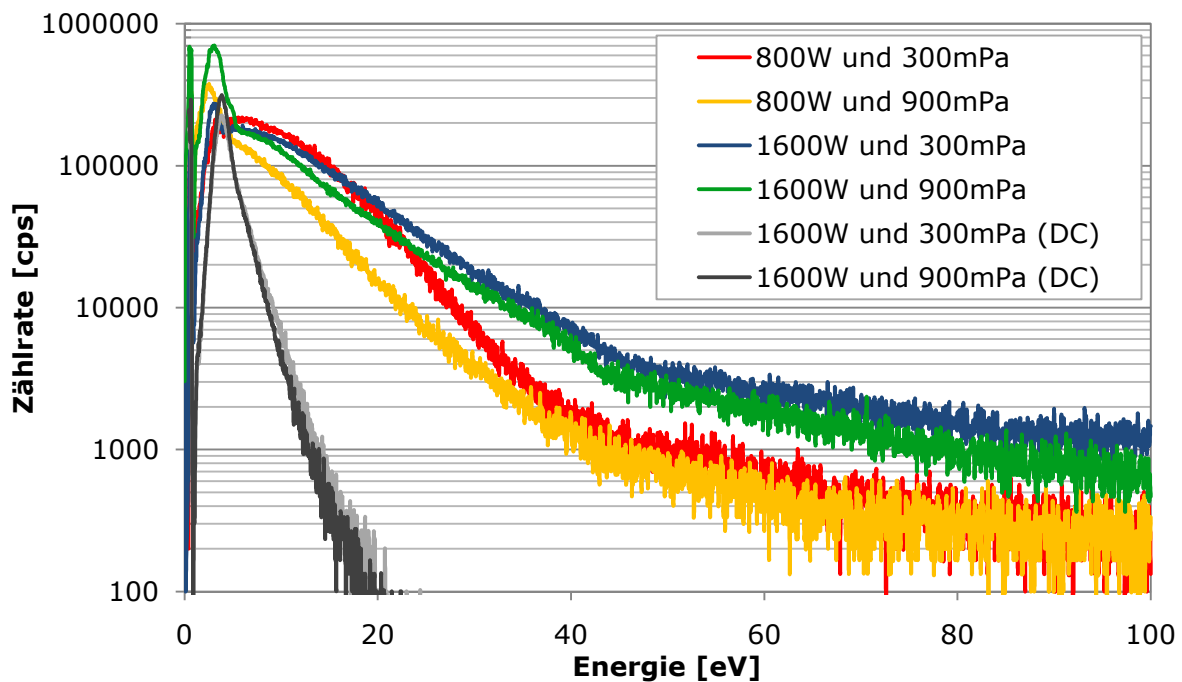
Die Energieverteilungen für  $\text{Al}^+$ -Ionen in Abbildung 48 zeigen hingegen einen deutlich breiteren Verlauf, bei denen Ionen im HIPIMS-Modus sogar Energien bis über 100 eV erreichen. Aluminium-Ionen beim DC-Sputtern (graue Kurven) weisen ebenfalls einen deutlich breiteren Energiebereich auf im Vergleich zu ihren Neutralteilchenenergieverteilungen in Abbildung 47, jedoch sind bei den höheren Energien oberhalb von 6 eV die Zählraten der  $\text{Al}^+$ -Ionen des DC-Verfahrens im Vergleich zum HIPIMS-Verfahren deutlich geringer.

Alle Verteilungen bestehen aus der Überlagerung von abgebremsten, thermalisierten Ionen, die bei ungefähr 3 eV ihr Maximum haben und energiereichen Ionen, die bis weit über 100 eV reichen [101]. Sie können nach [111] über Maxwell-Verteilungen beschrieben werden.





**Abbildung 47:** Neutralteilchen-Energieverteilungen für DC-Sputtern und HIPIMS von Chrom, Aluminium, Kohlenstoff und Argon bei 300 MPa Kammerdruck und 800 W mittlerer Leistung

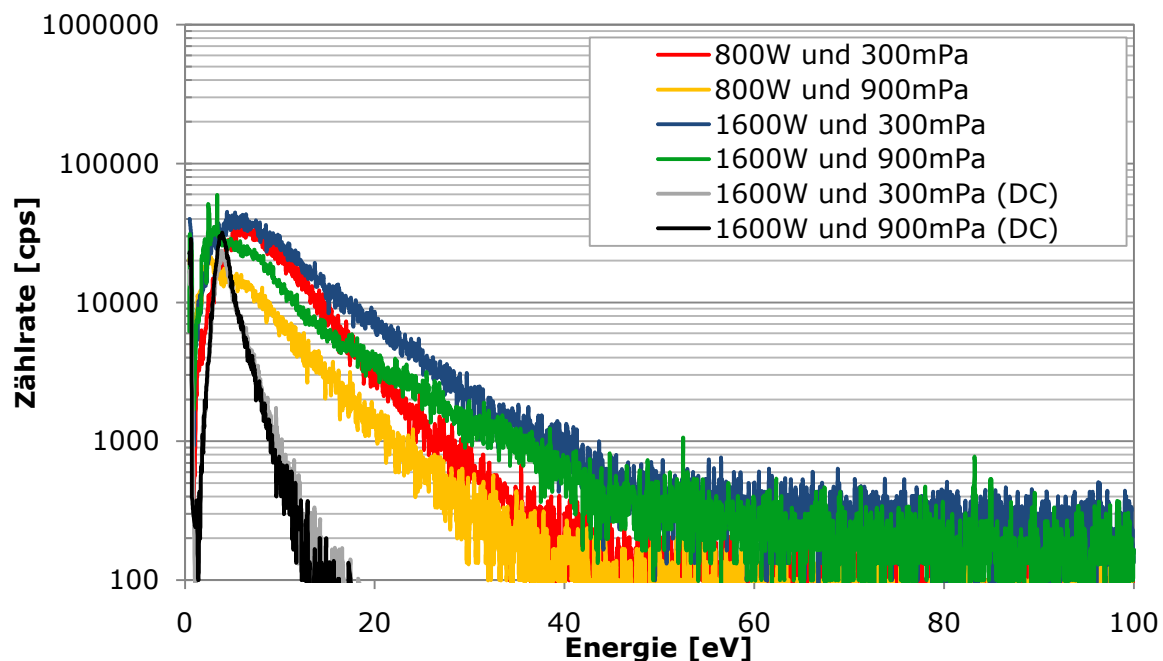


**Abbildung 48:** Ionenenergieverteilungen von einwertigen Aluminiumionen für die HIPIMS-Versuche V1-V4 aus Tabelle A1 (s. S. 147) und Vergleich mit DC-Versuchen bei variierenden Kammerdrücken

Vergleicht man nun die HIPIMS-Versuche untereinander, so zeigt sich, dass mit steigender mittlerer Leistung die Anzahl energiereicher Ionen deutlich höher ist. Liegt zusätzlich ein niedriger Kammerdruck bei der Beschichtung vor, so steigen die An-

teile energiereicher Ionen noch weiter an, auf Kosten der niederenergetischen Ionen in der Umgebung von 3 eV. Nach [100] kommt es bei höheren Drücken zu mehr Kollisionen, wodurch die Ionen thermalisieren und an kinetischer Energie verlieren.

Die Ionenenergieverteilungen von Kohlenstoffionen in Abbildung 49 zeigen analog zu den Aluminium-Ionen aus Abbildung 48 einen ganz ähnlichen Verlauf, jedoch bei deutlich niedrigeren Zählraten, bedingt durch die höheren Ionisierungsenergien. Kohlenstoffionen haben somit einen geringeren Anteil im Plasma. Im Vergleich zum DC-Sputtern werden mit HIPIMS deutlich mehr energiereiche  $C^+$ -Ionen nachgewiesen.



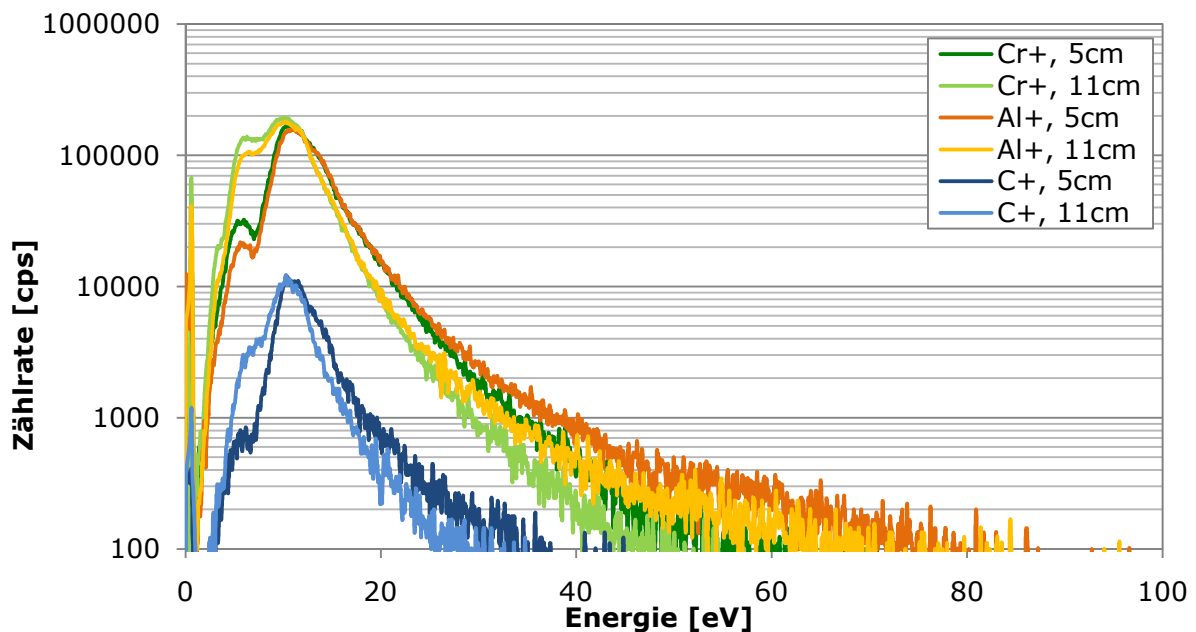
**Abbildung 49:** Ionenenergieverteilungen von Kohlenstoffionen für HIPIMS-Versuche V1-V4 aus Tabelle A1 (s. S. 147) und Vergleich mit DC-Versuchen bei variierenden Kammerdrücken

Chromionen haben Energieverteilungen, die denen von Aluminium sehr ähnlich sind, aber auf einem etwas niedrigeren Niveau liegen.

Abschließend zur Plasmacharakterisierung wird nun auf die Energieverteilungen in unterschiedlichen Abständen eingegangen. Dafür wurden die minimal und maximal zu erwartenden Kathodenabstände (5 und 11 cm) für relevante Bauteile und alle drei Targetelemente ausgewählt. Das Ergebnis für die daraus resultierenden Ionenenergieverteilungen ist in Abbildung 50 dargestellt.

Es zeigt sich, dass bei einem großen Targetabstand von 11 cm die Zählraten für hohe Teilchenenergien oberhalb von 10 eV kleiner sind, als bei einem Targetabstand von 5 cm. Dafür ist die Anzahl niederenergetischer und thermalisierter Ionen bei ca. 6 eV

im Abstand von 11 cm um ein Vielfaches höher als bei einem geringen Targetabstand von 5 cm. Dieses Ergebnis stimmt gut mit [219] überein. Die Ionenenergieverteilungen für die gemessenen Elemente Chrom, Aluminium und Kohlenstoff verhalten sich für beide Abstände in Bezug auf thermalisierte und hochenergetische Ionen analog zueinander.



**Abbildung 50:** Ionenenergieverteilungen der Targetionen in den Targetabständen von 5 und 11 cm für einwertige Chrom-, Aluminium- und Kohlenstoffionen beim HIPIMS-Verfahren mit 800 W mittlerer Leistung und 300 mPa Kammerdruck

Ergänzend sollte noch beachtet werden, dass auch hier eine starke Abhängigkeit der Ionenenergieverteilungen von der BIAS-Spannung besteht, besonders bei Bauteilen mit einer komplexen Geometrie.

Die hohen Peaks der Energieverteilungen zu Beginn bei ca. 1 eV haben ihren Ursprung in nahezu energielosen Teilchen, die während der Ausschaltzeit des Pulses gemessen werden.

## 4.2 Schichtentwicklung beim HIPIMS und DC-Sputtern

Dieser Abschnitt widmet sich der Entwicklung der Schichten, ausgehend von dem bereits untersuchten Parameterfeld der vorangegangenen Abschnitte. Dabei werden die Einflüsse der unterschiedlichen technologischen Beschichtungsparameter Kammerdruck, Beschichtungstemperatur, BIAS und Beschichtungsmodus (DC oder HIPIMS) auf das Wachstum, die chemische Zusammensetzung, Phasenentwicklung, mechanische Eigenspannungen und Texturen der Schichten untersucht.

### 4.2.1 Ausbildung der Schichtmorphologien

Für die Untersuchung der Morphologie von Cr-Al-C Schichten wurden die Beschichtungsparameter nach Tabelle 3 kombiniert. Es wurden Minima und Maxima definiert, die teils an der technologischen Grenze des verwendeten Beschichtungssystems lagen. An den dadurch gebildeten Eckpunkten wurden die Versuche durchgeführt. Innerhalb dieser liegt der aufgespannte Prozessbereich, der für eine spätere industrielle Nutzung möglich wäre. Der konventionelle DC-Modus in Tabelle 3, mit den Temperaturschritten 300 °C, 400 °C und 500 °C, dient erneut als Vergleich zum HIPIMS-Modus.

Anhand elektronenmikroskopischer Untersuchungen von Bruchflächen der Schichten auf Siliziumproben und von Querschliffen an beschichteten IN718-Substraten wurden alle Versuche hinsichtlich Bruchverhalten, Stängeldicke und Porosität qualitativ bewertet. Die Struktur wurde mit einem Röntgendiffraktometer untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Versuch	Beschichtungsparameter	Struktur	Bruchverhalten	Stängeldicke	Porosität	Gruppe
V5	DC, 300°C, 900mPa, 100V BIAS	amorph	glatter Bruch	-	keine Poren	a
V6	DC, 400°C, 900mPa, 100V BIAS	kristallin	kein Test	groß	hoch	b
V7	DC, 500°C, 900mPa, 100V BIAS	kristallin	interkristallin	mittel	hoch	b
V8	HIPIMS, 300°C, 900mPa, 100V BIAS	amorph	glatter Bruch	-	keine Poren	a
V9	HIPIMS, 400°C, 900mPa, 100V BIAS	kristallin	kein Test	klein	gering	c
V10	HIPIMS, 500°C, 900mPa, 100V BIAS	kristallin	transkristallin	klein	gering	c
V11	HIPIMS, 300°C, 300mPa, 100V BIAS	amorph	glatter Bruch	-	keine Poren	a
V12	HIPIMS, 500°C, 300mPa, 100V BIAS	kristallin	transkristallin	klein	gering	c
V13	HIPIMS, 300°C, 300mPa, 60V BIAS	amorph	glatter Bruch	-	keine Poren	a
V14	HIPIMS, 500°C, 300mPa, 60V BIAS	kristallin	transkristallin	klein	gering	c
V15	HIPIMS, 300°C, 900mPa, 60V BIAS	amorph	glatter Bruch	-	keine Poren	a
V16a	HIPIMS, 500°C, 900mPa, 0V BIAS	kristallin	interkristallin	mittel	hoch	b
V16b	HIPIMS, 500°C, 900mPa, 60V BIAS	kristallin	interkristallin	mittel	hoch	b

**Tabelle 3:** Übersicht der Versuche und der subjektiven Schichtbewertung

Die Beschichtungen wurden allgemein in 3 Gruppen eingeteilt, die der letzten Spalte der Tabelle zu entnehmen sind. Die Zuordnung erfolgte nach ähnlichen, optisch identifizierten Eigenschaften:

Gruppe a) amorphe Schichten

Darunter fallen alle Schichten, die bei 300 °C hergestellt wurden

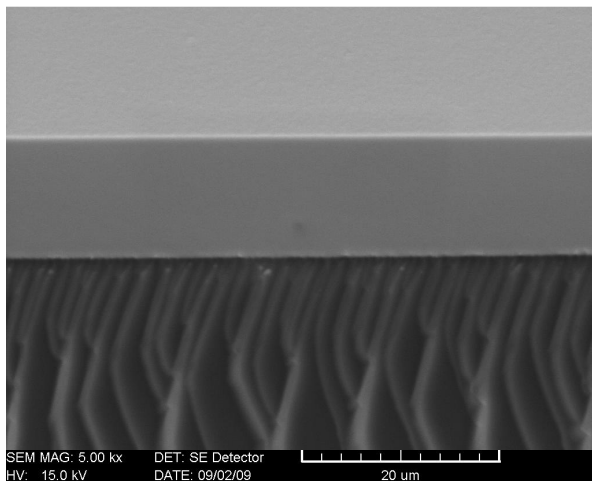
Gruppe b) Kristalline Schichten mit Poren zwischen den Stängeln

Dazu gehören DC-Schichten ab 400 °C und HIPIMS-Schichten ab 400 °C, die bei hohem Druck und niedrigem BIAS synthetisiert wurden

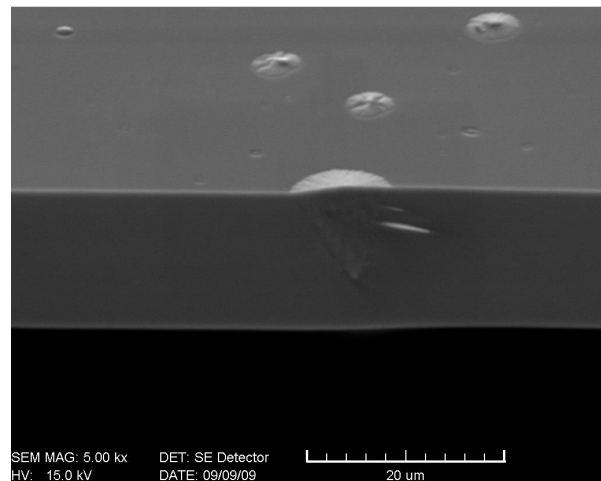
Gruppe c) Dichte Schichten

HIPIMS-Schichten ab 400 °C die entweder bei niedrigem Druck und/oder 100 V BIAS hergestellt wurden

Eine Auswahl von Bildern, die mit einem Elektronenmikroskop aufgenommen wurden, soll die Zuordnung der Schichten in den einzelnen Gruppen im Folgenden näher erklären. Außerdem wird auf die Struktur, das Bruchverhalten, die Stängeldicke und die Porosität eingegangen. Abbildung 51 ist charakteristisch für Gruppe a). Sie zeigt eine homogene amorphe Schicht, die extrem eben ist und einen sehr glatten Bruch aufweist. Die Schicht besitzt weder kristalline Stängelformationen noch sind Poren sichtbar. Wachstumsfehler treten nur bei HIPIMS-Schichten als so genannte „carrot defects“ auf und sind in Abbildung 52 zu sehen. Die Schichtfehler verdanken ihren Namen der konischen Form, die einer Karotte gleicht.



**Abbildung 51:** Bruchfläche der amorphen V5-DC-Schicht auf Silizium



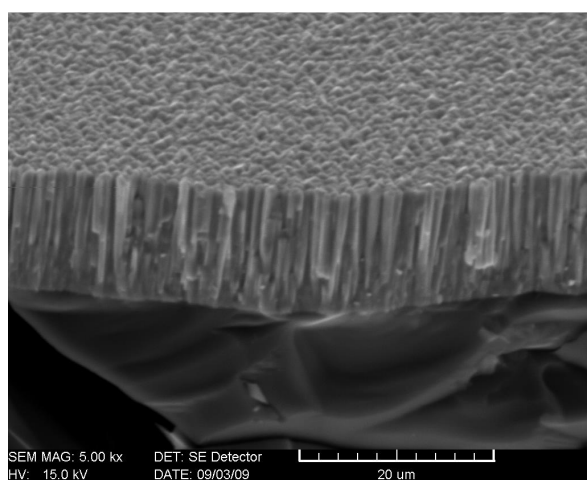
**Abbildung 52:** Bruchfläche der amorphen V8-HIPIMS-Schicht auf Silizium

Erhöht man unter den gleichen Beschichtungsparametern der V5- (DC) und V8-Versuche (HIPIMS) die Synthesetemperatur von 300 °C auf 500 °C so erhält man die Bruchflächen, die in Abbildung 53 für den DC-Modus und in Abbildung 54 für

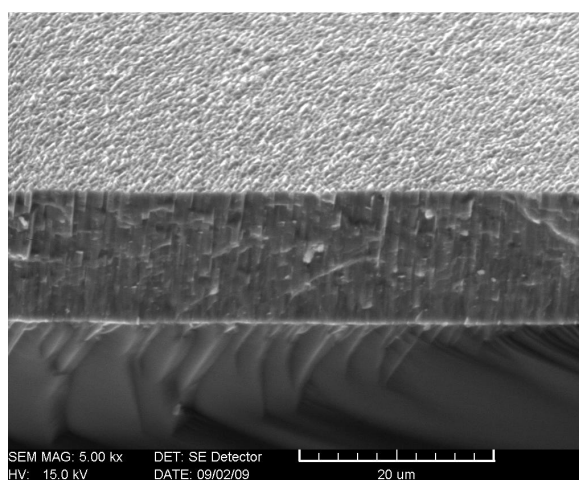
HIPIMS zu sehen sind. Beide Schichten sind vollständig kristallin gewachsen, was nach Abbildung 64 in Abschnitt 4.2.3 nachgewiesen wird.

Bei einer höheren Vergrößerung zeigen Abbildung 55 und Abbildung 56 die Unterschiede zwischen den DC- und den HIPIMS-Schichten. Die DC-Schicht hat etwas größere Stängel und weist interkristalline Brüche zwischen ihnen auf, was auf eine geringere Bindung schließen lässt. Sie ist ein typischer Vertreter der Gruppe b).

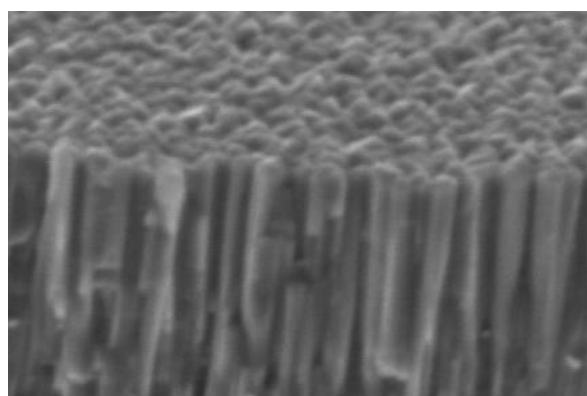
Die HIPIMS-Schicht zeigt hingegen dünnere Stängel an der Oberfläche und bricht transkristallin in einer nahezu ebenen Fläche. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass eine starke Bindung der Kristallite mit einer sehr hohen Dichte und geringen Porosität vorliegt. Dies ist charakteristisch für die Gruppe c).



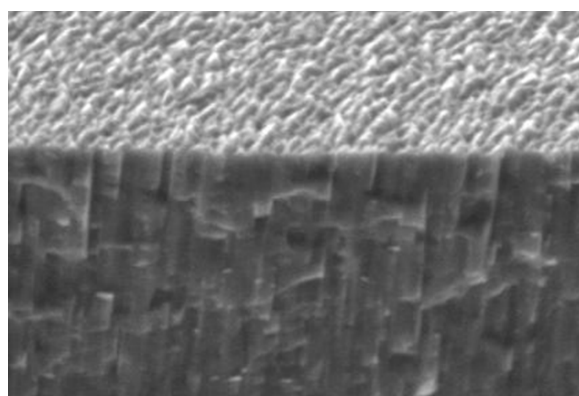
**Abbildung 53:** Bruchfläche der kristallinen V7-DC-Schicht auf Silizium



**Abbildung 54:** Bruchfläche der kristallinen V10-HIPIMS-Schicht auf Silizium



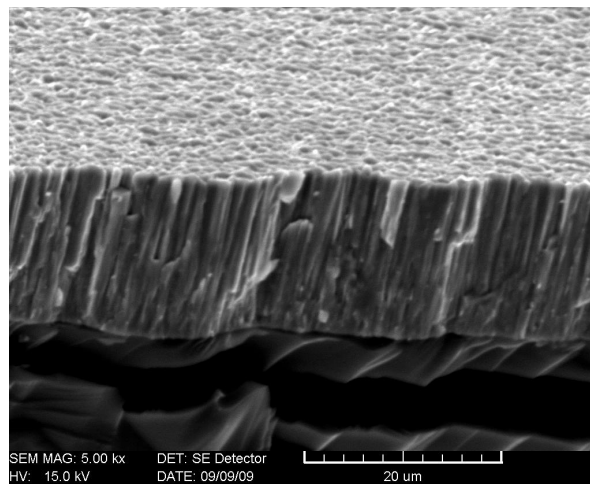
**Abbildung 55:** Vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 53



**Abbildung 56:** Vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 54

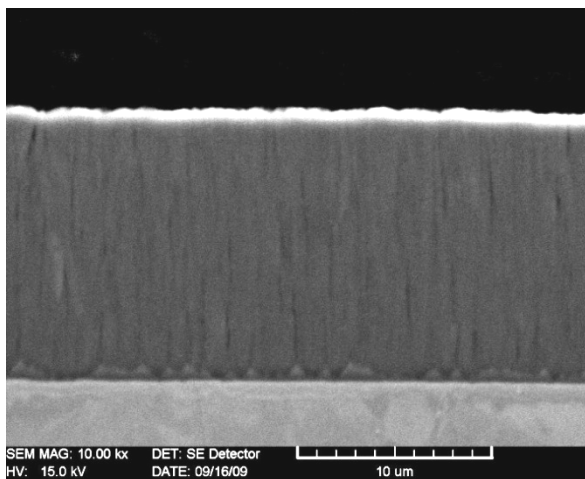
Abbildung 57 zeigt, dass die Beschichtungsparameter beim HIPIMS-Verfahren auch so eingestellt werden können, dass grobe Stängelanordnungen entstehen, wie im DC Modus. Ausgeprägt ist dies besonders bei hohen Kammerdrücken, die eine Thermo-

lisierung der Teilchen im Plasma bewirken und bei niedrigen BIAS-Spannungen, die die Target-Ionen nur schwach zum Substrat hin beschleunigen.

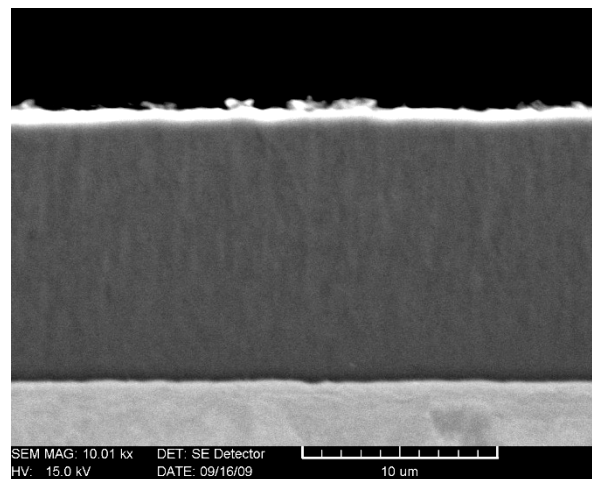


**Abbildung 57:** Bruchfläche der kristallinen V16b-Schicht auf Silizium

Ergänzend zu den Bruchflächen wurden für ausgewählte Proben Querschliffe angefertigt und mit dem Elektronenmikroskop untersucht. Die erhaltenen Bilder bestätigen, dass alle Beschichtungen den drei Gruppen aus Tabelle 3 zugeordnet werden können. Exemplarisch ist hierbei die hohe Porosität der Gruppe b) in Form von intrakolumnarer Porosität anhand der V6- und V16a-Proben in Abbildung 58 und Abbildung 61 zu sehen.



**Abbildung 58:** Querschliff der kristallinen V6-DC-Schicht mit Poren

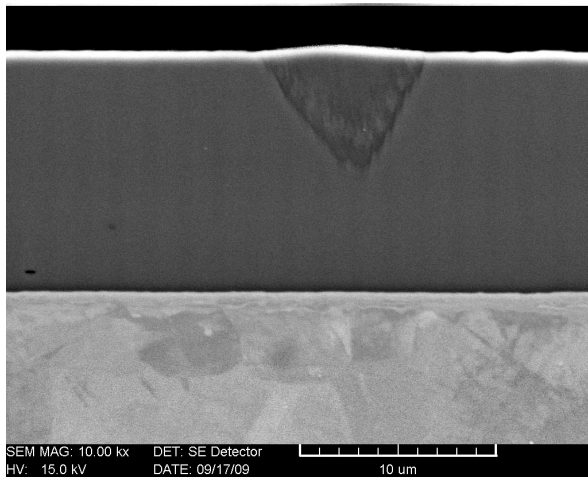


**Abbildung 59:** Querschliff der kristallinen V12-HIPIMS-Schicht ohne Poren

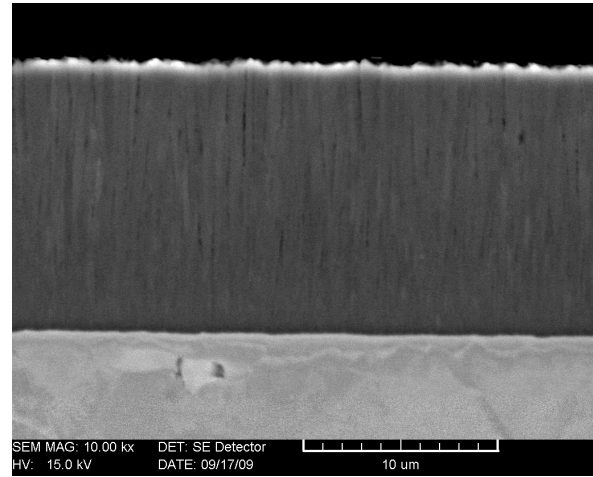
Die Abbildung 60 zeigt eine amorphe HIPIMS-Schicht mit einem Querschliff durch einen „nodular defect“ (knollenförmiger Fehler). Bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen mehrerer dieser Schichtfehler stellen sich diese stets mit einem kristallinen Aufbau dar, während die umgebende Schicht amorph ist. Da die „nodular

defects“ in diesem Umfang fast ausschließlich bei HIPIMS-Beschichtungen vorkommen, die während des Beschichtens auf dem Oszilloskop Arc-typische Schwankungen der Kennlinien zeigten, besteht nach [220] ein Zusammenhang zu „Arcs“ (Lichtbögen), die ihrerseits sogenannte „droplets“ (Schmelztröpfchen) versprühen, die nach dem Auftreffen auf der Probenoberfläche nach [220] erstarren.

Eine dichte HIPIMS-Schicht ohne Poren, charakteristisch für die Gruppe c), ist in Abbildung 59 zu sehen.



**Abbildung 60:** Querschliff der amorphen V8-HIPIMS-Schicht mit „nodular defect“



**Abbildung 61:** Querschliff der kristallinen V16a-HIPIMS-Schicht mit Poren

### 4.2.2 Analyse der chemischen Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung ist ein wichtiges Merkmal einer Schicht. Sie gibt Hinweise zu den enthaltenen Phasen und zeigt bei flächenhaften Messungen deren Verteilung. In diesem Abschnitt werden die chemischen Zusammensetzungen aller Beschichtungen charakterisiert und eine Auswahl der Ergebnisse der Wärmebehandlungen dargestellt.

In Abbildung 62 ist der Vergleich der chemischen Zusammensetzungen aller im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten (Versuche V5 bis V16b nach Tabelle A1) direkt nach der Beschichtung enthalten. Die Zielkonzentrationen von 50 At.-% Chrom, 25 At.-% Kohlenstoff und 25 At.-% Aluminium wurden in etwa für alle Versuche erreicht, jedoch weisen alle Proben Abweichungen auf. Diese wird zum größten Teil auf den systematischen Fehler der Targetkonzentration zurückgeführt. Das prototypische Cr<sub>2</sub>AlC-Target erzeugt Schichten, die im Durchschnitt eine Konzentration von 51 At.-% Chrom, 21,5 At.-% Aluminium und 27,5 At.-% Kohlenstoff aufweisen.

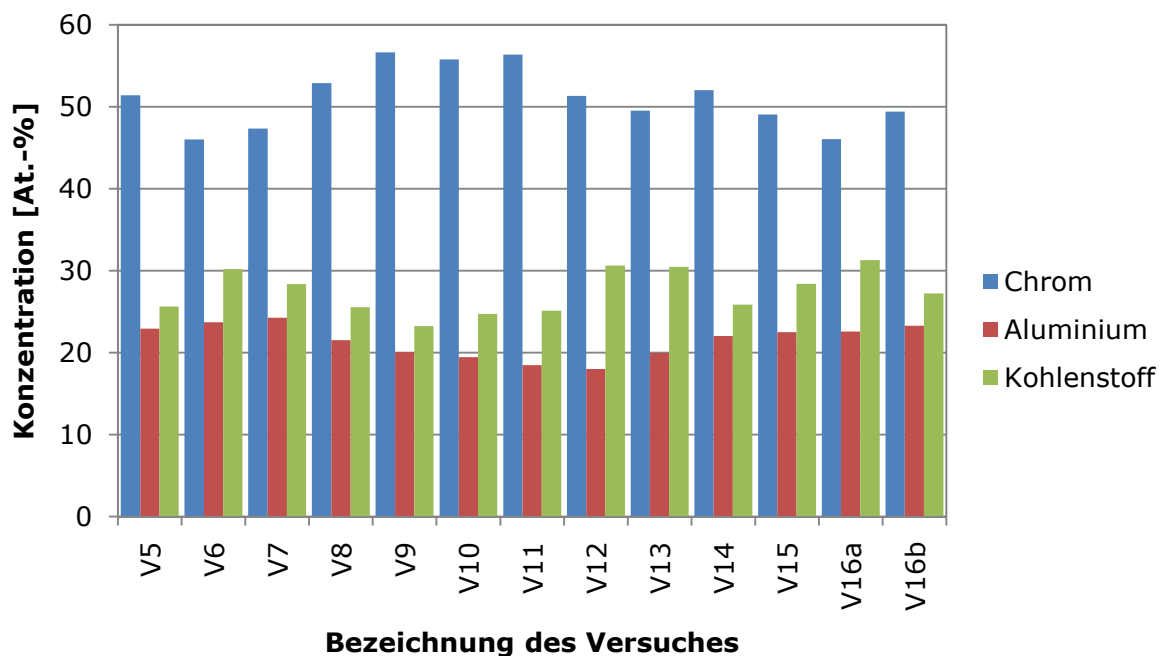


Nach [30] ist die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase einphasig, wenn das Cr:C-Verhältnis zwischen 1,72 und 1,93 und das Cr:Al-Verhältnis zwischen 1,42 und 2,03 liegt. Da Aluminium in Relation zu Chrom und Kohlenstoff zu wenig in der Schicht enthalten ist, beträgt das Cr:Al-Verhältnis 2,38, weswegen nach [30] zusätzlich die  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ -Phase enthalten sein sollte.

Für die vorliegenden Konzentrationsschwankungen der drei chemischen Elemente in Abbildung 62 ist kein Zusammenhang mit den Beschichtungsparametern Kammerdruck, Beschichtungstemperatur, BIAS-Spannung und Beschichtungsmodus (DC oder HIPIMS) offensichtlich. Die Schwankungen können für die HIPIMS-Versuche (V8-V16b) durch variierende Plasmafelder infolge von geringen Positionierungsfehlern der Proben zwischen den Versuchen begründet werden.

Neben der chemischen Zusammensetzung an der Probenoberfläche ist die Konzentrationsverteilung des in dieser Arbeit gewählten Schichtsystems entlang des Querschnitts der Schicht relevant, da diese besonders verknüpft mit einer Wärmebehandlung in einem engen Zusammenhang mit den mechanischen Eigenschaften steht.

Ein Konzentrationsgradient an der Grenzfläche von Schicht und Substrat kann ebenfalls durch Ionenimplantation wie beim HIPIMS-Verfahren nach [106] oder beim ABS-Verfahren nach [221] erreicht werden.

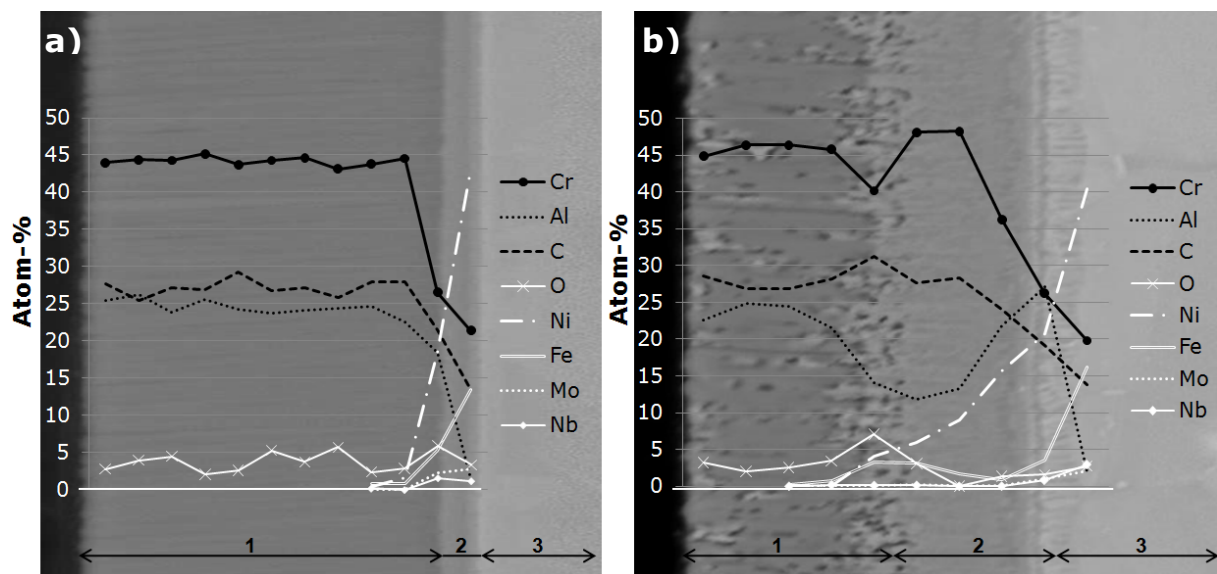


**Abbildung 62:** Stöchiometrievergleich der Probenoberflächen nach der Beschichtung ohne Wärmebehandlung für die Versuche V5 bis V16b

Nach einer Vakuumwärmebehandlung bei 700 °C ergibt sich nach 60 Minuten Glühzeit eine Diffusionszone, die im Querschliff in Abbildung 63 a) zu sehen ist. Das Schichtsystem ist in drei Zonen einteilbar, wobei „1“ der Schicht, „2“ der Diffusionszone und „3“ dem Substrat entspricht. Die Elementverteilung der Schicht verläuft homogen von der Oberfläche (links) bis zur Diffusionsschicht. Die Diffusionsschicht besteht aus einer Mischung von Schicht- und Substratelementen.

Nach einer zweiten Wärmebehandlung in Abbildung 63 b) mit 60 Minuten Glühzeit bei 840 °C in Vakuum vergrößert sich die Diffusionszone (2) deutlich. Die Zone 1 der Schicht nimmt dabei ab und es entstehen inhomogene Konzentrationsverteilungen, sowie helle und dunkle Bereiche, die auf eine Entmischung und Phasenneubildung schließen lassen. Die Aluminiumkonzentration nimmt in der Diffusionszone deutlich ab, was daran liegt, dass es infolge des Vakuums und der hohen Temperatur verdampft. Die Elemente des Substrats (Ni, Fe, Mo und Nb) sind im Vergleich zu Abbildung 63 a) deutlich weiter in die Schicht diffundiert.

Herausdiffusion und Verdampfung von Aluminium als A-Gruppen-Element bei der Vakuumwärmebehandlung führt wie in [222] zur Dekomposition der MAX-Phase und Bildung der Karbidphase.



**Abbildung 63:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen und EDX-Linescans an Querschliffen von Proben der V7-Serie mit Wärmebehandlung a) 60 Minuten, 700 °C in Vakuum b) 60 Minuten, 700 °C in Vakuum und anschließend 60 Minuten, 840 °C in Vakuum

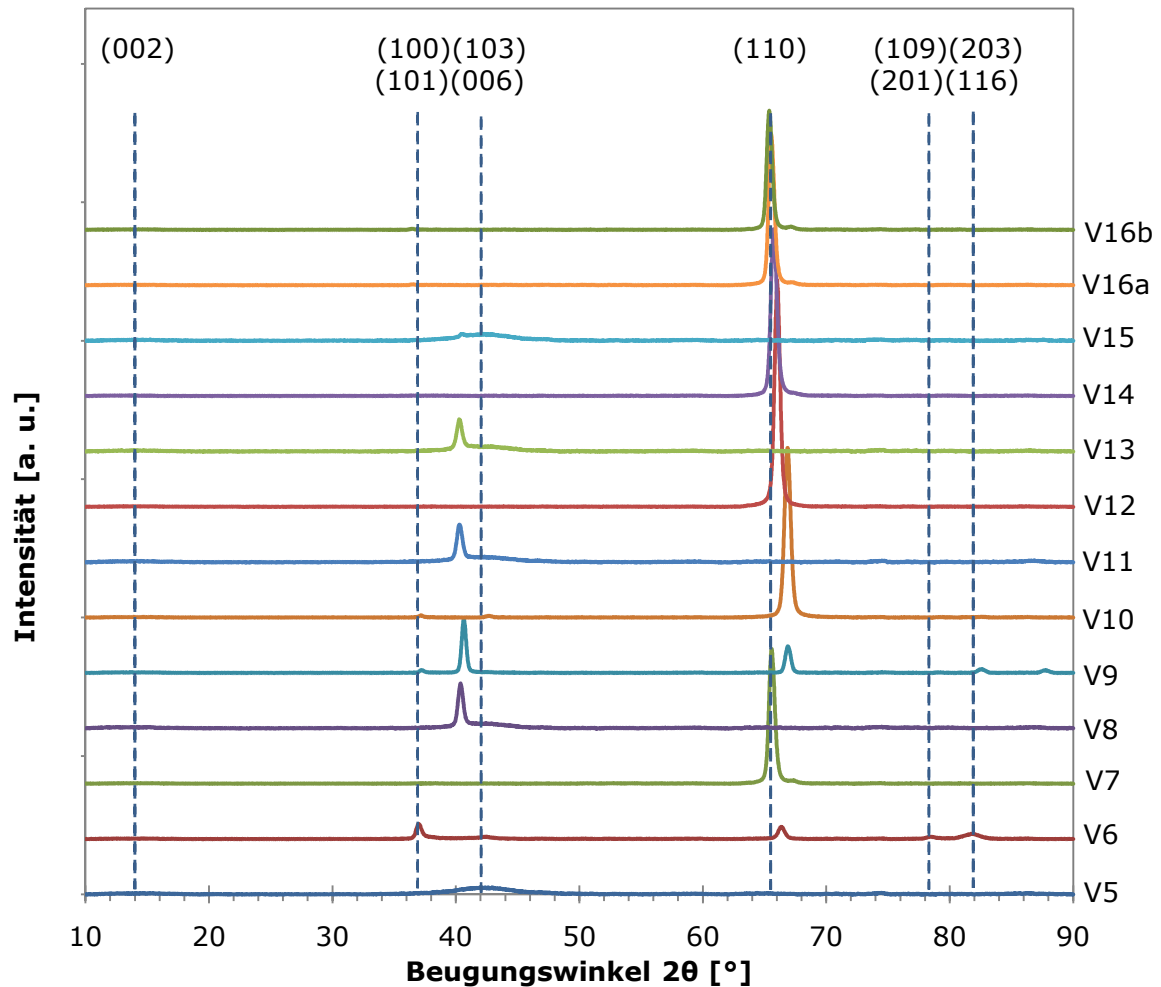
### 4.2.3 Phasenentwicklung und Optimierung der Cr<sub>2</sub>AlC-MAX-Phase

In Voruntersuchungen wurden Cr<sub>2</sub>AlC-Schichten zunächst mit Einzelelementtargets und Probenrotation bei 500 °C hergestellt. Sie beinhalteten nach EDX- und XRD-Messungen zum größten Teil die MAX-Phase, jedoch auch andere Verbindungen wie Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> oder Cr<sub>2</sub>Al, was wie bei [44] am zu hohen Chromanteil lag. Dies stand im Zusammenhang mit der Verwendung von Einzelelementtargets, die in Abhängigkeit unterschiedlich fortschreitender Targeterosion von Beschichtung zu Beschichtung in ihrer Sputterrate driften. Nach [223] (auf S. 44-45) gibt es einen Einfluss der Targeterosion auf die chemische Zusammensetzung. Demnach steigen mit zunehmender Grabentiefe des Targets durch Absputtern die Targetfläche und die effektive magnetische Flussdichte an [223, 224]. Das führt zu größeren Sputterraten des Targets. Werden von Beschichtung zu Beschichtung unterschiedlich stark verbrauchte Targets eingesetzt, ändert sich demzufolge die chemische Zusammensetzung in der Schicht.

Um die Reproduzierbarkeit der chemischen Zusammensetzung nahezu konstant zu halten, wurde anstatt der Einzelelementtargets ein Cr<sub>2</sub>AlC-Pulvertarget verwendet. Dieses bildet nach dem Einsputtern ein Gleichgewicht aus, das unabhängig von der Abnutzung ist und stets die gleiche Schichtstöchiometrie ermöglicht.

Nach [6] entsteht die Cr<sub>2</sub>AlC-MAX-Phase im DC-Modus ab einer Beschichtungstemperatur von 450 °C. Eigene Ergebnisse zeigten, dass mit einem Pulvertarget die MAX-Phase bereits ab 400 °C mit HIPIMS (V9 in Abbildung 64) und DC-Sputtern (V6 in Abbildung 64) entstehen kann. Diese hat jedoch relativ breite Röntgenreflexe, was sich auf ein gestörtes Gitter der Cr<sub>2</sub>AlC-Phase zurückführen lässt. Bei einer Beschichtungstemperatur von 300 °C im DC-Modus (V5 in Abbildung 64) ist die Struktur komplett amorph. Die HIPIMS-Beschichtungen V8, V11 und V13 zeigen hingegen zu dem amorphen Verlauf zusätzlich einen (103)-Peak, dessen Ursprung nicht aufgedeckt werden konnte.

Vermutlich entsteht der (103)-Peak durch Röntgenbeugung an teilkristallinen „nodular-defects“ wie sie in Abbildung 60 zu sehen sind.



**Abbildung 64:** Röntgenbeugungsdiffraktogramme aller Beschichtungen ohne nachträglicher Wärmebehandlung mit Markierung der erwarteten Positionen von Röntgenreflexionen bzw. (hkl)-Ebenen der Cr<sub>2</sub>AlC-Phase

Nach den HIPIMS-Beschichtungen V10, V12, V14, V16a und V16b, sowie der DC-Beschichtung V7, die alle bei 500 °C hergestellt wurden, liegen die Röntgendiffraktogramme mit einem stark ausgeprägtem (110)-Peak vor, was eine parallele Lage der (110)-Ebenen zur Probenoberfläche bedeutet. Daraus folgt, dass die Basisebene der MAX-Phase parallel zur Probennormale liegt. Diese starke Ausbildung der Textur ist typisch für orientiert gewachsene PVD-Schichten, was sich deutlich zu der Textur vom bulk-Material wie in [28] unterscheidet, bei dem sich die Röntgenreflexe wie bei einem isotropen untexturierten Material verhalten.

Direkt nach dem Beschichten sind durch das HIPIMS-Verfahren die 2θ-Positionen der Röntgenreflexe in Abbildung 64 gegenüber den theoretischen Positionen deutlich verschoben. Das liegt an einer großen Zahl von Gitterdefekten, die die Elementarzelle verzerren. Diese Defekte können durch eine anschließende Wärmebehandlung ausgeheilt werden.

Daher wurden inkrementelle Wärmebehandlungen für das DC-Sputtern (Abbildung 65) und HIPIMS (Abbildung 66) durchgeführt. Beide Proben lagen während der Wärmebehandlung stets nebeneinander damit von identischen Wärmebehandlungsschritten und einheitlichen Wärmebehandlungstemperaturen ausgegangen werden kann.

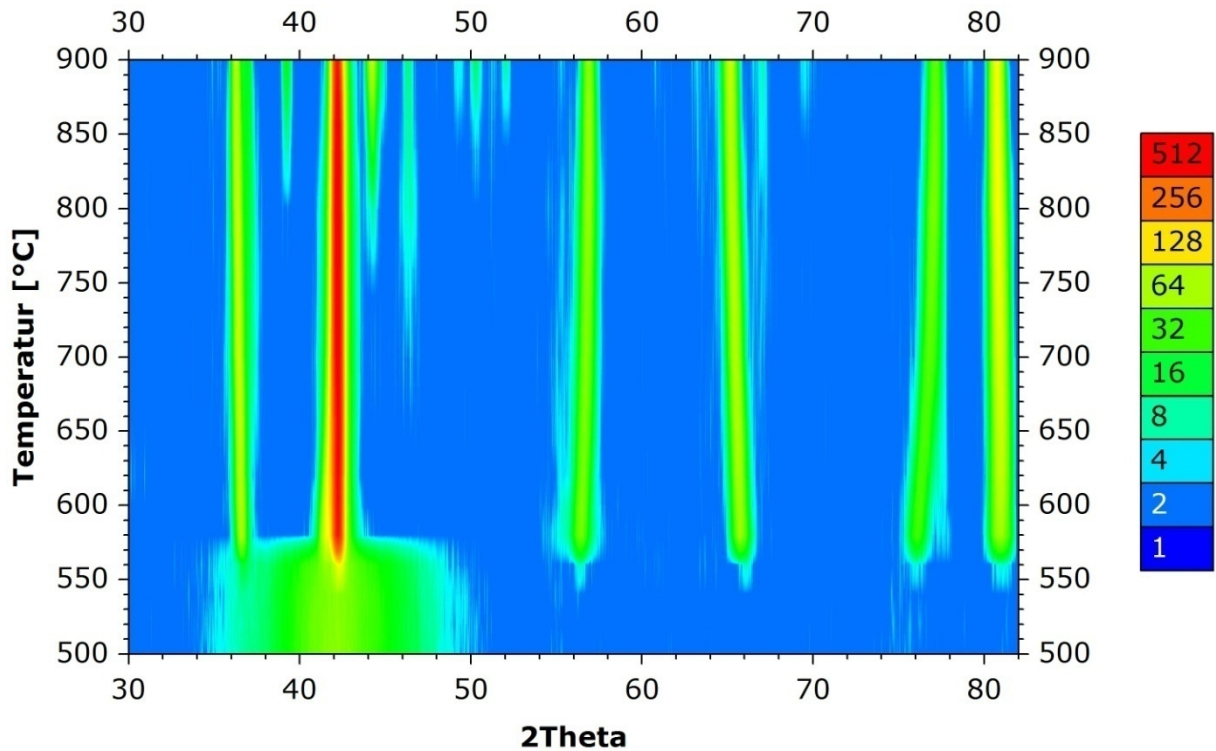
Die Wärmebehandlung wurde in einem Ofen an Luft durchgeführt mit insgesamt 13 Schritten á 20 °C bzw. 50 °C ± 5 °C und einer Haltezeit von je 15 Minuten. Nach jedem Wärmebehandlungsschritt wurde bei Raumtemperatur ein Beugungsdiagramm mit Integration über den X-Winkel aufgenommen, um den Textureinfluss zu minimieren.

In Abbildung 65 und Abbildung 66 sind dreidimensionale Diagramme mit den Abhängigkeiten Beugungswinkel (2 Theta), Wärmebehandlungstemperatur und Intensität (Farbverlauf: rot = hohe Zählrate, blau = niedrige Zählrate) dargestellt. Beide Diagramme sind charakteristisch für die Phasenentwicklungen bis 900 °C von amorphen Cr<sub>2</sub>AlC-Schichten, die bei 300 °C hergestellt wurden.

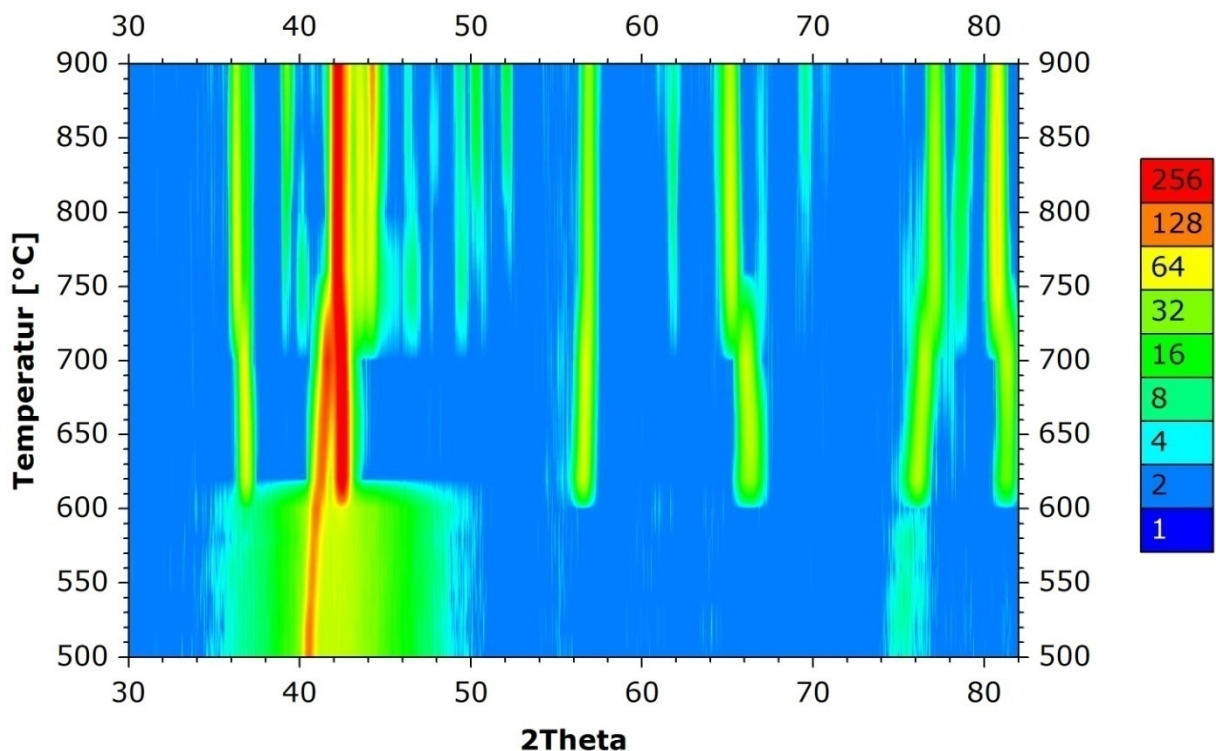
Im DC-Modus entsteht die MAX-Phase ab etwa 560 °C aus der amorphen Struktur innerhalb von 15 Minuten und bleibt bei einer Temperaturerhöhung bis etwa 750 °C bei den verwendeten Wärmebehandlungszeiten stabil. Danach bilden sich die ersten Röntgenreflexe der Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>-Phase aus. Diese verstärken sich oberhalb von 800 °C.

Die HIPIMS-Schicht aus Abbildung 66 verhält sich ähnlich, wenngleich sich die Temperaturen verschieben und andere Phasen beim Zerfall entstehen. Bis 600°C bleibt der amorphe Zustand erhalten, der nur von einem Röntgenreflex bei ca. 41° durchzogen wird. Oberhalb von 600 °C bildet sich sehr rasch innerhalb von 15 Minuten die Cr<sub>2</sub>AlC-MAX-Phase an Stelle der amorphen Struktur aus. Die gebildeten Körner sind nanokristallin, daher liegt ein hoher Korngrenzenanteil vor. Nach [225] kann dies als nanokristallin-amorpher Komposit beschrieben werden, bei dem die Nanokristallite von Korngrenzen mit amorpher Struktur umgeben werden.

Die einphasige MAX-Phase ist im Intervall von 600 bis 720 °C stabil. Im Bereich darüber, ab 720 °C, beginnt der Zerfall des Cr<sub>2</sub>AlC in Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> und Cr<sub>2</sub>Al. Das zeigt sich durch die zugehörigen neu gebildeten Röntgenreflexe. Gleichzeitig gibt es Sprünge in den Lagen einiger Röntgenreflexe.



**Abbildung 65:** Phasenentwicklung der V5-Probe (DC-Schicht) aus dem amorphen Zustand durch inkrementelle Wärmebehandlung



**Abbildung 66:** Phasenentwicklung der V8-Probe (HIPIMS-Schicht) aus dem amorphen Zustand durch inkrementelle Wärmebehandlung

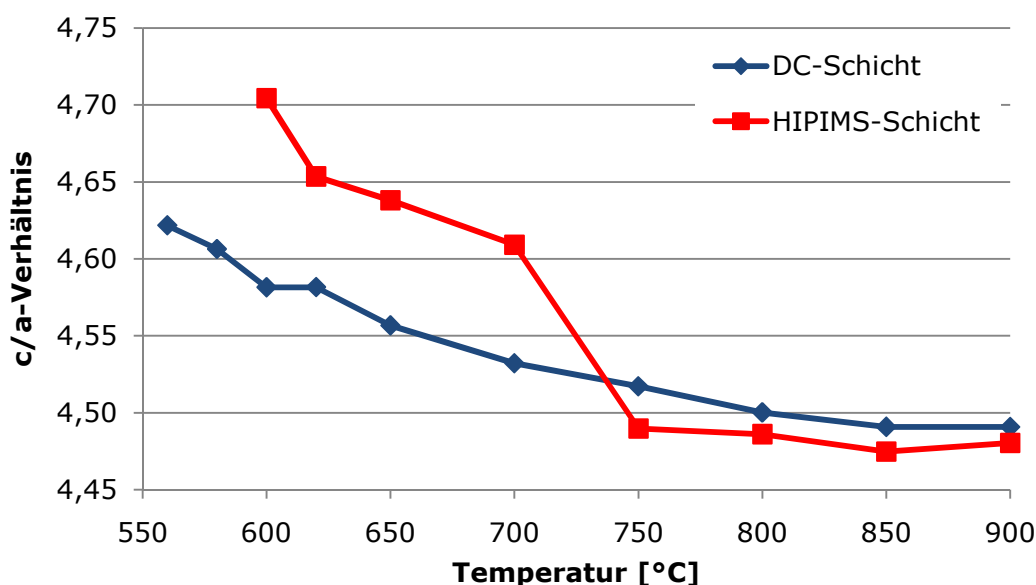
Die Verlagerung der Reflexpositionen aus Abbildung 66 kann durch die Verzerrung der Gitterstruktur erklärt werden. Die theoretischen Lagen der Reflexe konnten

durch die Anpassung der Gitterparameter mit den Reflexen jedes gemessenen Diffraktogrammes in Übereinstimmung gebracht werden. Für eine Auswahl von Temperaturschritten zeigt Tabelle 4 die Gitterparameter. Die daraus resultierenden c/a-Verhältnisse wurden in Abbildung 67 graphisch aufbereitet.

Die erhöhten Gitterparameter können nach [155] über Eigenspannungen erklärt werden. Diese entstehen beispielsweise durch Phasenumwandlung oder nach [155] in Folge von hochenergetischen Ionenbeschuss.

Temperatur	DC-Schicht (V5-Probe)		HIPIMS-Schicht (V8-Probe)	
	a [nm]	c [nm]	a [nm]	c [nm]
600°C	2,8432	13,0261	2,8135	13,2360
650°C	2,8444	12,9610	2,8182	13,0710
700°C	2,8515	12,9232	2,8264	13,0274
750°C	2,8538	12,8909	2,8618	12,8488
800°C	2,8586	12,8640	2,8618	12,8381
850°C	2,8610	12,8479	2,8666	12,8274
900°C	2,8622	12,8532	2,8642	12,8327

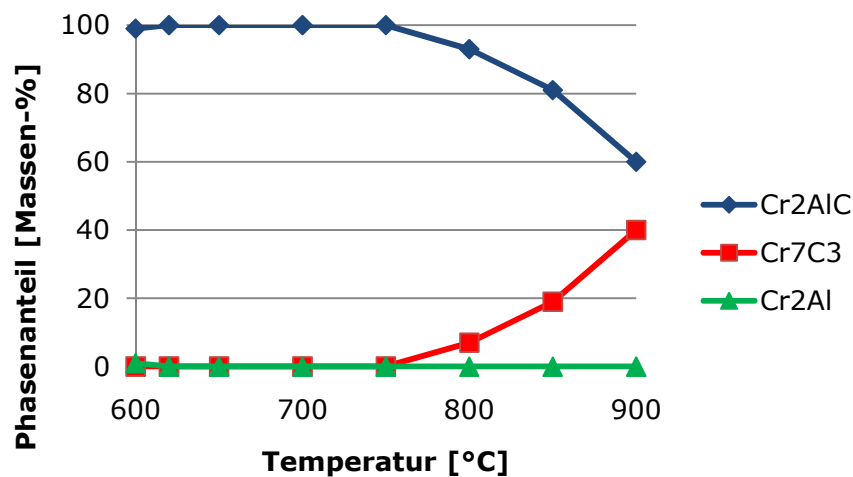
**Tabelle 4:** Änderung der röntgenographisch gemessenen Gitterparameter a und c der hexagonalen  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Phase in DC- und HIPIMS-Schichten nach 15-minütigen Wärmebehandlungsschritten



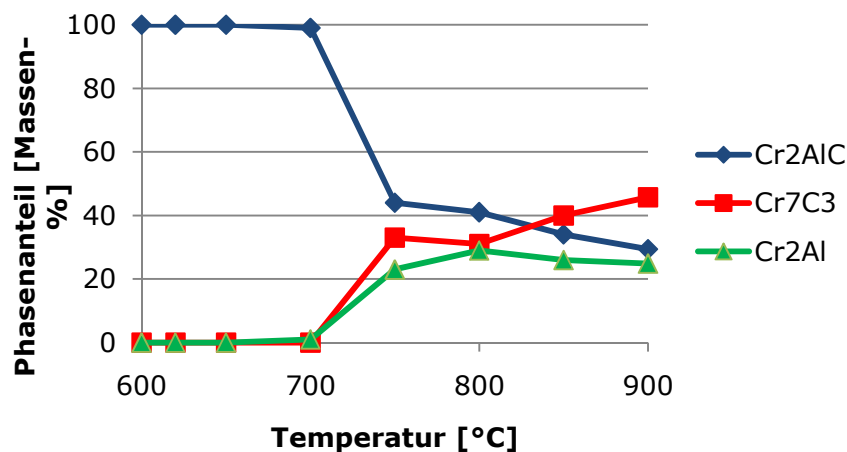
**Abbildung 67:** c/a-Verhältnisse von Gitterparametern der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Phase in DC- und HIPIMS-Schichten nach 15-minütigen Wärmebehandlungsschritten an Luft aus Ergebnissen der Tabelle 4

Zwischen 700 und 750 °C fällt das c/a-Verhältnis der HIPIMS-Schicht sprunghaft. Dies kann nicht allein auf den Abbau von Spannungen zurückgeführt werden. Es findet zusätzlich ein starker Zerfall der MAX-Phase in andere Phasen statt. Das führt bei den unterschiedlichen Dichten der Phasen neben dem geänderten Eigenspannungszustand zu einer Verzerrung der Gitterparameter.

Die Phasenumwandlungsprozesse wurden in Abbildung 68 für die DC-Schicht und in Abbildung 69 für die HIPIMS-Schicht quantitativ mit der Rietveld-Methode bestimmt und dargestellt.



**Abbildung 68:** Phasenumwandlung der V5-DC-Schicht bei hohen Temperaturen mit je 15 Minuten Haltezeit pro Temperaturschritt und anschließender quantitativer Phasenanalyse durch die Rietveld-Methode



**Abbildung 69:** Phasenumwandlung der V8-HIPIMS-Schicht bei hohen Temperaturen mit je 15 Minuten Haltezeit pro Temperaturschritt und anschließender quantitativer Phasenanalyse durch die Rietveld-Methode



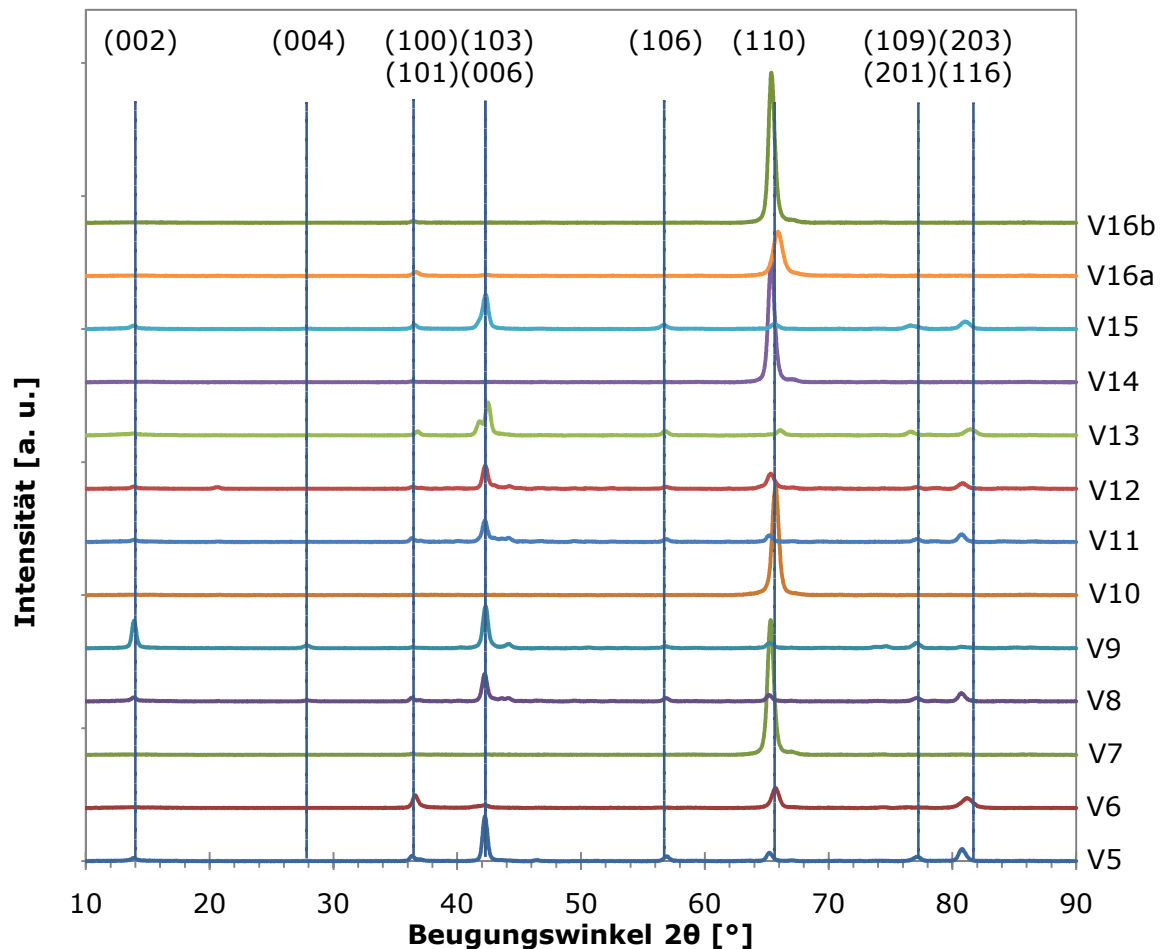
Es wurde festgestellt, dass sich die DC-Schicht langsamer und kontinuierlicher bei höheren Temperaturen in  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  umwandelt, während sich die HIPIMS-Schicht sprunghaft bei etwas geringeren Temperaturen in  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{Al}$  umwandelt.

Die Einsatztemperatur für die einphasige  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase ist daher für kurzzeitige Belastungen auf  $750^\circ\text{C}$  bzw.  $700^\circ\text{C}$  limitiert. Für längere Hochtemperaturbelastungen müssten diese Grenztemperaturen noch validiert werden.

Um die Einphasigkeit zu erhalten, gilt dieser Grenzwert für eine kurzzeitige, nachträgliche Wärmebehandlung. Daher wurden die Beschichtungsversuche V5 bis V16b unterhalb des Limits bei  $670^\circ\text{C}$  für eine Stunde im Vakuum nach der Beschichtung wärmebehandelt.

Die in Abbildung 70 dargestellten Röntgendiffraktogramme stammen von Beschichtungen, die alle einer nachträglichen Wärmebehandlung unterzogen wurden und deshalb kristallin vorliegen. Die Diffraktogramme können nach Merkmalen getrennt und so in zwei Gruppen aufgeteilt werden. In der ersten Gruppe sind stark texturierte Schichten mit ausgeprägtem (110)-Reflex und in der zweiten Gruppe sind wenig texturierte Schichten enthalten, die die meisten Reflexe mit ähnlichen Intensitätsverhältnissen wie bei texturlosen Pulvern ausbilden.

Die qualitative Phasenanalyse mit Verkipfung um die X-Achse (zur Reduzierung der Textur) ergab für alle Proben eine nahezu einphasige Ausbildung der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase mit nur sehr geringen Spuren an  $\text{Cr}_2\text{Al}$  und  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Die letzteren beiden Phasen entstehen durch Abweichungen der chemischen Konzentration infolge von Rücksputtereffekten bei hohen Ionenanteilen und -energien. Aluminium lässt sich im Vergleich zu den anderen Elementen leicht rücksputtern, was eine Anreicherung von Chrom und Kohlenstoff bewirkt.



**Abbildung 70:** Röntgenbeugungsdiagramme aller Beschichtungen mit Wärmebehandlung (670°C/1h); Angaben in Klammern stehen für die (hkl)-Netzebenen der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Phase

#### 4.2.4 Auswertung der mechanischen Schichteigenspannungen

Mechanische Schichteigenspannungen sind ein wichtiges Merkmal einer Schicht, da sie einen großen Einfluss auf die Schichthaftung haben. Liegen die Eigenspannungen über der maximal erträglichen Spannung, kann es zu Verformungen oder Ablösung der Schichten kommen, wodurch ihre schützende Funktion verloren geht. Die Eigenspannung hat ihren Ursprung in der Überlagerung von mechanischen Spannungen durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten bei der Abkühlung nach dem Beschichten und durch Wachstumsmechanismen (siehe Abschnitt 2.2.6 S. 27).

Charakteristisch für die gemessenen Schichteigenspannungen sind die sehr hohen Normalspannungen  $\sigma_{11}$  und  $\sigma_{22}$  in der Schichtebene, deren Orientierung in Abbildung 27 (S. 45) dargestellt ist. Formel 8 zeigt anhand einer wärmebehandelten V16b-Probe exemplarisch die hohen Normalspannungen  $\sigma_{11}$  und  $\sigma_{22}$  im Spannungstensor. Die Schubspannungen liegen hingegen meist in der Größenordnung ihrer Abwei-

chungen und betragen weniger als 10 % der Normalspannungen. Das bedeutet, dass die Normalspannungsrichtungen annähernd mit den Hauptspannungsrichtungen übereinstimmen und kaum gegeneinander verkippt sind.

$$\mathbf{s}_1 = \begin{pmatrix} -1902 \pm 128 & -98 \pm 90 & -18 \pm 29 \\ -98 \pm 90 & -2151 \pm 143 & 136 \pm 29 \\ -18 \pm 29 & 136 \pm 29 & 0 \pm 0 \end{pmatrix}$$

**Formel 8:** Spannungstensor einer Probe mit V16b-Schicht nach einer Wärmebehandlung mit 670°C/1h in Vakuum; Angaben in MPa

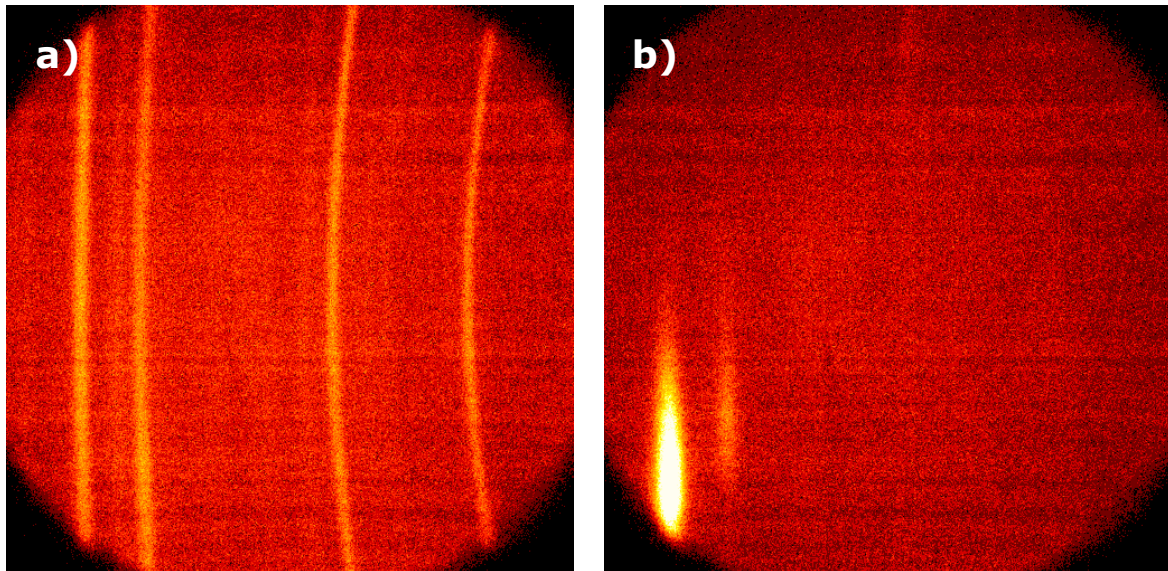
Da in allen Proben die Tensoren nach der Hauptachsentransformation [226] in den Hauptspannungszustand einen sehr kleinen Betrag für  $\sigma_3$  aufweisen, wird davon ausgegangen, dass ein nahezu ebener Spannungszustand vorliegt.

Alle untersuchten Schichten haben demnach zum größten Teil Druckeigenspannungen, die im Hauptspannungszustand parallel zur Oberfläche liegen wie in [203, 204]. Schubspannungen in Normalenrichtungen, wie sie in [156, 202] gefunden wurden, haben jedoch sehr kleine Werte im Vergleich zu den Hauptspannungen. Sind Schubspannungen vorhanden, bedeutet dies, dass die Hauptachse  $z$  von der Oberflächennormalenrichtung um wenige Grad verkippt ist. Betrachtet man den Mittelwert von  $\sigma_{11}$  und  $\sigma_{22}$  unter Vernachlässigung der Schubspannungen, so erhält man die in Tabelle 5 zusammengefassten Ergebnisse.

Serie	Parameter	Mittelwert von $\sigma_{11}$ und $\sigma_{22}$		
		ohne WB [MPa]	670°C/1h an Luft [MPa]	670°C/1h in Vakuum [MPa]
V5	DC, 300°C, 900mPa, 100V	amorph	-1170 ± 36	-676 ± 44
V6	DC, 400°C, 900mPa, 100V	-1459 ± 409		-728 ± 61
V7	DC, 500°C, 900mPa, 100V	-1928 ± 227		Textur
V8	HIPIMS, 300°C, 900mPa, 100V	amorph	-1778 ± 41	-1712 ± 41
V9	HIPIMS, 400°C, 900mPa, 100V	-1509 ± 134		-1567 ± 57
V10	HIPIMS, 500°C, 900mPa, 100V	-1736 ± 141		Textur
V11	HIPIMS, 300°C, 300mPa, 100V	amorph		-1637 ± 42
V12	HIPIMS, 500°C, 300mPa, 100V	Textur		-1275 ± 49
V13	HIPIMS, 300°C, 300mPa, 60V	amorph		-1162 ± 42
V14	HIPIMS, 500°C, 300mPa, 60V	Textur		Textur
V15	HIPIMS, 300°C, 900mPa, 60V	amorph		-1054 ± 47
V16a	HIPIMS, 500°C, 900mPa, 0V	-744 ± 160		-479 ± 204
V16b	HIPIMS, 500°C, 900mPa, 60V	Textur		-2026 ± 136

**Tabelle 5:** Schichteigenspannungen nach unterschiedlichen Wärmebehandlungen

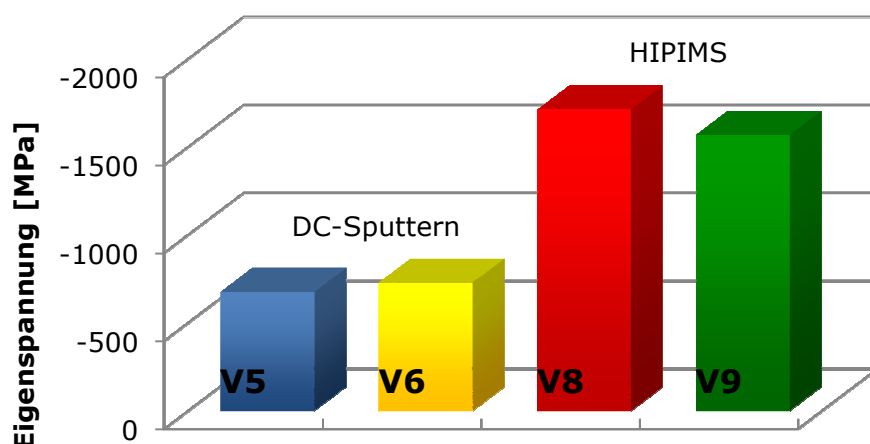
Die röntgenografische Spannungsmessung, die über die Verzerrung der Beugungskegel bestimmt wird, zeigt ihre Schwächen bei starken Texturen und ist für amorphe Strukturen nicht anwendbar.



**Abbildung 71:** Ausschnitte von Beugungskegeln am Beispiel einer schwach texturierten wärmebehandelten V8-Schicht a) und einer stark texturierten wärmebehandelten V10-Schicht b)

Der in Abbildung 71 a) dargestellte Ausschnitt von durchgängigen Beugungskegeln lässt sich genauer auswerten als die un stetigen Beugungskegel der stark texturierten Probe aus Abbildung 71 b), bei denen sehr hohe Abweichungen in den Spannungswerten des Spannungstensors auftreten.

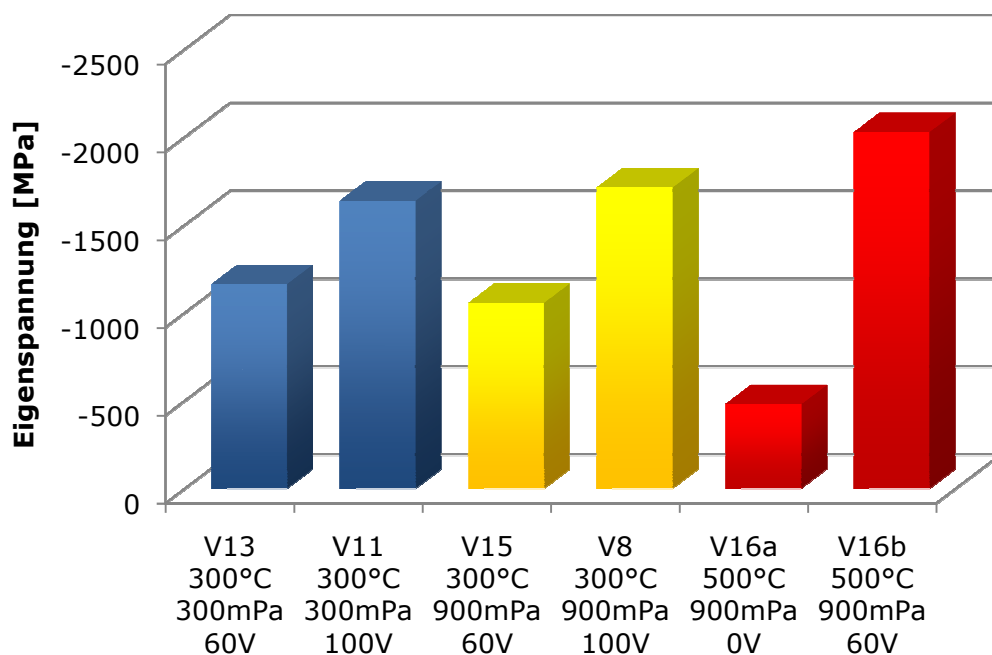
Stellt man die Ergebnisse der im Vakuum wärmebehandelten Proben aus Tabelle 5 für DC-Sputtern und HIPIMS gegenüber, so ergibt sich der in Abbildung 72 dargestellte Zusammenhang zwischen Eigenspannung und Schichtherstellungsmodus.



**Abbildung 72:** Vergleich der Eigenspannungen von DC und HIPIMS

Wie in der Abbildung ersichtlich, sind sowohl bei einer Herstellungstemperatur von 300 °C (V5 und V8), als auch bei 400 °C (V6 und V9) die durch das HIPIMS-Verfahren erzeugten Eigenspannungen annähernd dreimal so hoch wie beim DC-Sputtern. Die erhöhten Eigenspannungen durch Ionenbeschuss wurden auch in [157, 165] beobachtet.

Abbildung 73 zeigt den Einfluss der Tischspannung bei der Schichtherstellung. Im Vergleich zeigt sich, dass mit steigender BIAS-Spannung ( $V_{13} < V_{11}$ ,  $V_{15} < V_8$  und  $V_{16a} < V_{16b}$ ) stets eine deutlich stärkere Eigenspannung zu verzeichnen ist. Das konnte bereits in Abbildung 17 und in [153, 154, 156] gezeigt werden. Wenn im HIPIMS-Modus der BIAS 0 V wie bei Beschichtung V16a beträgt, kann die Eigenspannung sogar genauso niedrig sein wie in DC-Schichten. Das bedeutet, dass zwar viele Ionen vorhanden sind, diese aber nicht auf die Proben beschleunigt werden. Somit erfolgt die Kondensation der Schicht annähernd wie beim konventionellen DC-Sputtern.



**Abbildung 73:** Entwicklung der Eigenspannungen in Abhängigkeit von den Syntheseparametern Temperatur, BIAS-Spannung und Druck an wärmebehandelten  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schichten

Die Messergebnisse zeigten, dass eine Erhöhung des Kammerdrucks ( $V_{13} < V_{15}$  oder  $V_{11} < V_8$ ) unter sonst gleichen Bedingungen keine deutliche Änderung der Eigenspannungen bewirkt. Dies wäre jedoch nach [227] zu erwarten gewesen, da mit steigendem Kammerdruck eine höhere Thermalisierung stattfindet, die die Energierai-

chen Partikel durch Kollisionen bremst und somit Schichten mit geringeren Spannungen entstehen.

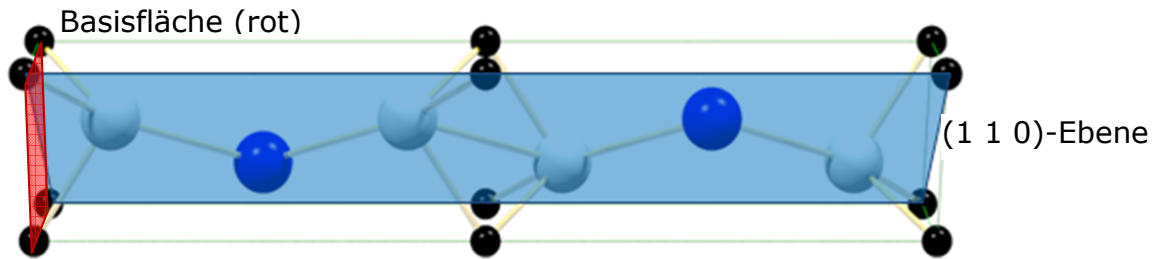
#### 4.2.5 Auswertung von Texturen der $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schichten

Die beiden vorangegangenen Abschnitte haben die starke Präsenz von Texturen in den hergestellten Schichten nachgewiesen. In diesem Abschnitt werden die Texturen näher untersucht. Tabelle 6 fasst die nach [211] berechneten Texturparameter aus Tabelle A2 (siehe S. 148) zusammen.

Nr.	Beschichtungsparameter	Vorzugsorientierungen	
		ohne Wärmebehandlung	Wärmebehandlung 670°C/1h/Vakuum
V5	DC, 300°C, 900mPa, 100V	amorph	schwach (110)
V6	DC, 400°C, 900mPa, 100V	mittel (110), (100)+(101)	mittel (110)
V7	DC, 500°C, 900mPa, 100V	stark (110)	stark (110)
V8	HIPIMS, 300°C, 900mPa, 100V	amorph	schwach (110)
V9	HIPIMS, 400°C, 900mPa, 100V	stark (110)	mittel (002)
V10	HIPIMS, 500°C, 900mPa, 100V	stark (110)	stark (110)
V11	HIPIMS, 300°C, 300mPa, 100V	amorph	schwach (110)
V12	HIPIMS, 500°C, 300mPa, 100V	stark (110)	mittel (110)
V13	HIPIMS, 300°C, 300mPa, 60V	amorph	schwach (110)
V14	HIPIMS, 500°C, 300mPa, 60V	stark (110)	stark (110)
V15	HIPIMS, 300°C, 900mPa, 60V	amorph	schwach (203)+(116), (110)
V16a	HIPIMS, 500°C, 900mPa, 0V	stark (110)	stark (110)
V16b	HIPIMS, 500°C, 900mPa, 60V	stark (110)	stark (110)

**Tabelle 6:** Übersicht der Schichtsysteme und Beschichtungsparameter zur Korrelation mit Vorzugsorientierungen anhand der jeweiligen (hkl)-Ebenen

Die Ergebnisse zeigen, dass es eine sehr starke Abhängigkeit der Textur von der Beschichtungstemperatur gibt. Danach liegt bei allen Versuchen die bei 500 °C hergestellt wurden eine dominante (1 1 0)-Textur vor. Das bedeutet, dass alle (1 1 0)-Ebenen der Elementarzelle aus Abbildung 74 parallel zur Probenoberfläche liegen. Die Ebenen (0 0 2), (0 0 4) und (0 0 6), die parallel zur Basisebene orientiert sind, sind hingegen stets senkrecht zur Probenoberfläche ausgerichtet.



**Abbildung 74:** Elementarzelle von  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  mit eingezeichneter Lage der (1 1 0)-Ebene

Die Schicht, die bei einer niedrigen Beschichtungstemperatur von  $300^\circ\text{C}$  entstanden ist, liegt in amorpher Struktur vor. Wird diese anschließend wärmebehandelt, so befinden sich danach die Texturparameter aus Tabelle A2 (S. 148) aller untersuchten Röntgenreflexe bei einem Wert um Eins. Das bedeutet, dass die Textur nur gering ausgeprägt ist und die Kristallite eher zufällig orientiert sind. Demzufolge haben die nachträglich kristallisierten Beschichtungen keine dominanten Vorzugsorientierungen.

Abbildung 75 enthält (1 1 0)-Polfiguren, die die Orientierungsverteilung der (1 1 0)-Ebene über den Drehwinkel  $\varphi$  und den Kippwinkel  $\psi$  darstellen. Die Polfigur in a) hat Intensitäten mit einer geringen Profilstärke von 0,5, die über größere Winkelbereiche von  $\varphi$  und  $\psi$  verstreut sind. Da die Verteilung in der  $\varphi$ -Richtung homogen ist, liegt nach [228] eine Spiralfasertextur vor.

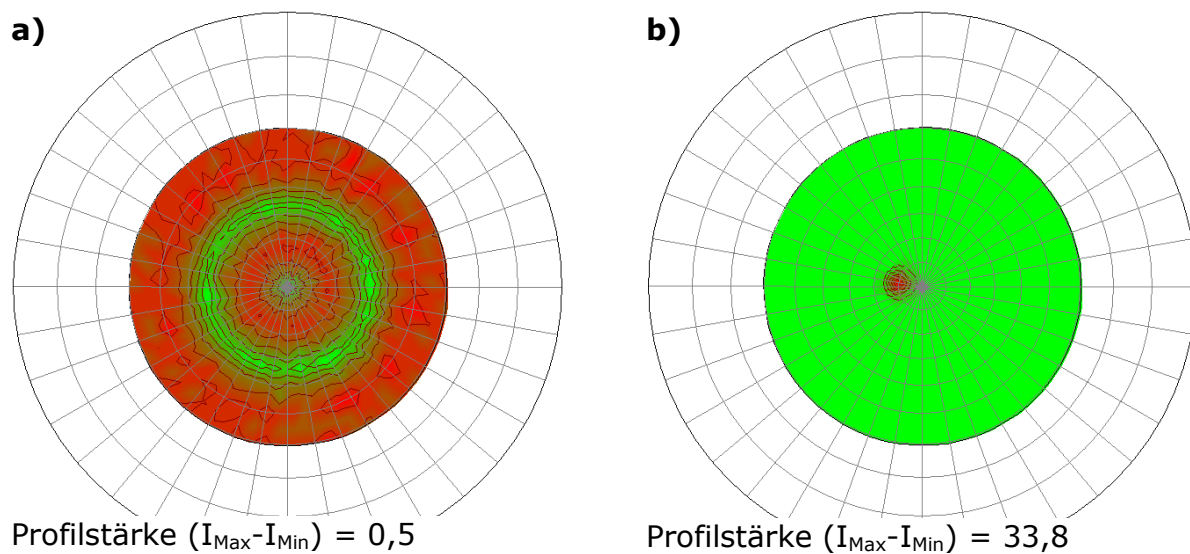
Die Intensitäten in Abbildung 75 b) konzentrieren sich auf einen kleinen Winkelbereich mit einer sehr hohen Profilstärke von 33,8. Das bedeutet, dass die bei  $500^\circ\text{C}$  hergestellte Schicht eine sehr starke gewöhnliche Fasertextur hat [228]. Fasertexturen sind typisch für PVD-Schichten und wurden auch in [90, 209, 229] beobachtet. Die Faserachse, die senkrecht auf der (1 1 0)-Ebene steht, ist in Abbildung 75 b) um etwa  $10^\circ$  geneigt. Die Neigung entsteht durch den leicht schrägen Bedampfungswinkel infolge der stationären Beschichtung ohne Probenrotation.

Den größten sichtbaren Einfluss auf die Textur übt die Beschichtungstemperatur aus. Im gewählten Parameterraum für die Beschichtungsprozesse ist kaum eine Texturänderung in Abhängigkeit von BIAS und Kammerdruck in Widerspruch zu [230] zu beobachten. Das kann daran liegen, dass die Minima und Maxima der in dieser Arbeit gewählten Parameter der Untersuchungsmatrix zu geringe Unterschiede aufweisen.

Da die Schichttextur Einfluss auf die Schichteigenschaften ausüben kann, müssen noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Weitere Parameter zur Beein-



flussung der Textur sind die Verwendung von Probenrotation, die Schichtwachstumsrate [204, 231] und die Ionenenergie der Schichtbildenden Teilchen [232].



**Abbildung 75:** (1 1 0) - Polfiguren nach Wärmebehandlung von a) V8-Beschichtung und b) V16a-Beschichtung

### 4.3 Mechanische Eigenschaften der $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schichten

Dieser Abschnitt behandelt ausgewählte mechanische Eigenschaften, die für eine spätere Anwendung des Schichtsystems relevant sind. Der Fokus liegt in erster Linie auf der Haftfestigkeit, ohne die die Schicht schnell durch Delamination versagen würde. Danach werden die Untersuchungen zu Verschleißeigenschaften ausgewertet und abschließend eine Analyse des Erosionsverhaltens durchgeführt.

#### 4.3.1 Schichthaftung bei unterschiedlichen Ätzverfahren

Eine der wichtigsten Eigenschaften von Schichten ist die Schichthaftung [212]. Sie ist ein Maß dafür, wie fest eine Schicht an eine Oberfläche gebunden ist. Die Haftung von mechanisch stark beanspruchten Schichten muss besonders hoch sein, da sie durch die hohen Kräfte an ihrer Grenzfläche zum Substrat leicht zur Delamination neigen.

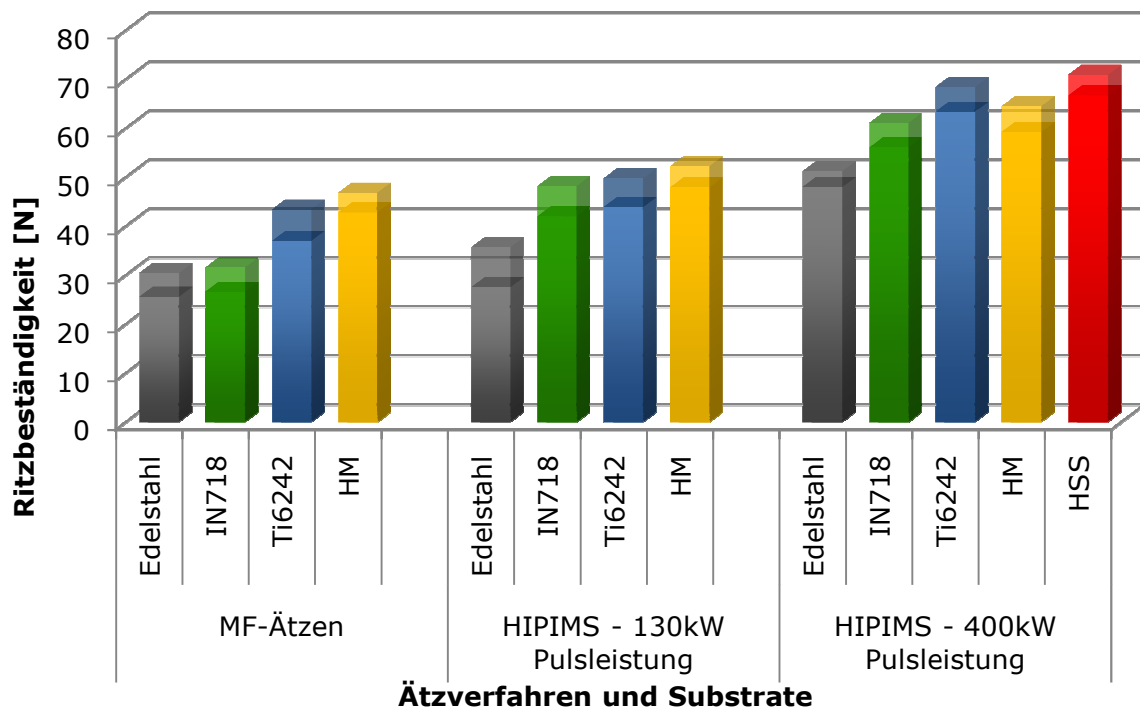
Wichtige Voraussetzungen für eine gute Haftung von PVD-Schichten sind die richtigen Oberflächenvorbehandlungen wie Schleifen, Partikelstrahlen, Polieren und Ultraschallreinigen, die grobe Verunreinigungen wie beispielsweise Oxide, Fette, Salze und Staub entfernen [4]. In der Beschichtungsanlage schließt sich ein Ionenätzverfah-



ren an, das mit Hilfe von Argonionen beim MF-Ätzen und vorwiegend Chromionen beim HIPIMS-Ätzen die Substratoberflächen durch Sputtern abträgt.

Beide Verfahren werden in diesem Abschnitt untersucht und verglichen. Dazu wurden die vier Beschichtungen V6, V17, V18 und V19 mit den Parametern aus Tabelle A1 (s. S. 147) und den Kombinationen MF-Ätzen und HIPIMS-Ätzen, sowie Cr<sub>2</sub>AlC-Schicht und CrN-Schicht verwendet. Die Haftfestigkeit wurde mit dem Scratchtest aus Abschnitt 3.7 bestimmt.

Die ersten Ergebnisse in Abbildung 76 stammen von einer CrN-Hartstoffschicht auf unterschiedlichen Substraten. Die Auswahl der Schicht erfolgte, da sie einerseits wegen ihrer höheren Härte als der von Cr<sub>2</sub>AlC starke kohäsive Abplatzungen zeigt, die eine bessere Kontrastierung der Ritzbeständigkeit liefert und andererseits weil CrN bereits hinreichend gut mit dem HIPIMS-Ätzen untersucht wurde [17, 106, 119, 161, 165]. Das bietet die Möglichkeit die eigenen Ergebnisse mit den bereits bekannten Daten aus der Literatur zu vergleichen.



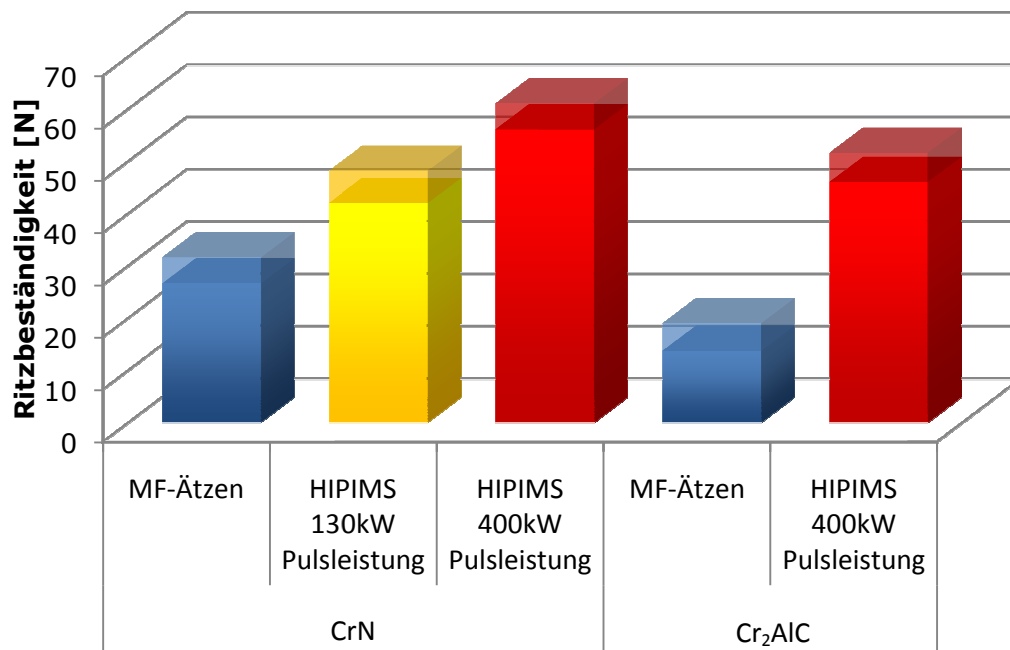
**Abbildung 76:** Einfluss unterschiedlicher Substrate und Ionen-Ätzverfahren auf die Schichthaftung (gefüllt=LC1, transparent=LC2)

Abbildung 76 zeigt, dass es einen erheblichen Einfluss des Substrates auf die Ritzbeständigkeit der Schicht gibt. Dabei weist Edelstahl die geringste Ritzbeständigkeit bei allen drei Ätzverfahren auf. Darauf folgen aufsteigend die Nickelbasislegierung IN718, die Titanlegierung Ti6242, das Hartmetall (HM) und der Schnellarbeitsstahl

(HSS). Die Erklärung für diese Tendenz liegt in den unterschiedlichen Härtewerten, da sich bei geringer Substrathärte, z.B. der des Edelstahls, während des Scratchtests das Substrat stark verformt und dadurch eine zusätzliche Biegelast in die Schicht eingebracht wird, die wiederum zum zeitigeren Schichtversagen durch Abplatzung führt [233].

Ein Vergleich der drei Ätzverfahren hinsichtlich der Ritzbeständigkeit zeigt, dass das MF-Ätzen mit den niedrigsten Werten der Scratchlast am schlechtesten ausfällt. Für die meisten Substrate gibt es eine geringfügige Verbesserung der Haftfestigkeit, wenn man das HIPIMS-Ätzen mit einer Pulsleistung von 130 kW einsetzt. Dieses arbeitet mit einer Leistungsdichte von 0,4 kW/cm<sup>2</sup> auf der mit Chrom bestückten Kathode.

Wenn die Leistungsdichte auf 0,9 kW/cm<sup>2</sup> erhöht wird, beträgt die Pulsleistung 400 kW und man erreicht eine deutliche Steigerung der Ritzbeständigkeit von CrN auf allen Substraten. Den maximalen L<sub>C1</sub>-Wert in Höhe von 66 N erhält man für HSS, was in etwa mit dem in [161] gemessenen Wert von 65 N übereinstimmt. Dieser kann durch eine noch größere Leistungsdichte von 3 kW/cm<sup>2</sup> nach [106] sogar auf 85 N erhöht werden.



**Abbildung 77:** Vergleich der Haftfestigkeit für CrN- und Cr<sub>2</sub>AlC-Schichten bei unterschiedlichen Ätzparametern (gefüllt=L<sub>C1</sub>, transparent=L<sub>C2</sub>)

Vergleicht man diese Ergebnisse für CrN-Schichten auf IN718-Substraten mit den Ergebnissen der Cr<sub>2</sub>AlC-Schicht auf IN718-Substraten, so erhält man das Diagramm in Abbildung 77. Auch bei der MAX-Phase wirkt sich das HIPIMS-Ätzen mit Chrom-

Ionen sehr positiv aus und die Ritzbeständigkeit kann vervierfacht werden. Insgesamt liegt sie jedoch im Vergleich zur CrN-Schicht etwa 10 N niedriger.

### 4.3.2 Schichthaftung in Abhängigkeit der Beschichtungsparameter

Neben den Vorbehandlungen der Oberflächen, den Substrat-Schichtkombinationen und dem Ätzverfahren, haben die Beschichtungsparameter und die Schichtnachbehandlung ebenfalls einen großen Einfluss auf die Haftfestigkeit. Auf die letzteren beiden Punkte wird in diesem Abschnitt näher eingegangen.

Als Ätzvorbehandlung wurde das MF-Ätzen gewählt, da es eine geringere Ritzbeständigkeit des Schichtsystems im Vergleich zum HIPIMS-Ätzen bewirkt und damit eine bessere Kontrastierung der Abhängigkeiten ermöglicht.

Abbildung 78 beinhaltet die Einflüsse von Beschichtungsmodus und Herstelltemperatur aus den Versuchen V5 bis V10. Die blauen Säulen sind ohne und die roten Säulen mit einer nachfolgenden Wärmebehandlung. Die Versuche ohne Wärmebehandlung zeigen, dass nur die DC-Schicht V7, die bei 500°C hergestellt wurde, ein gutes Ergebnis mit über 50 N erzielt hat. Alle anderen Schichten liegen bei etwa einem Fünftel davon.

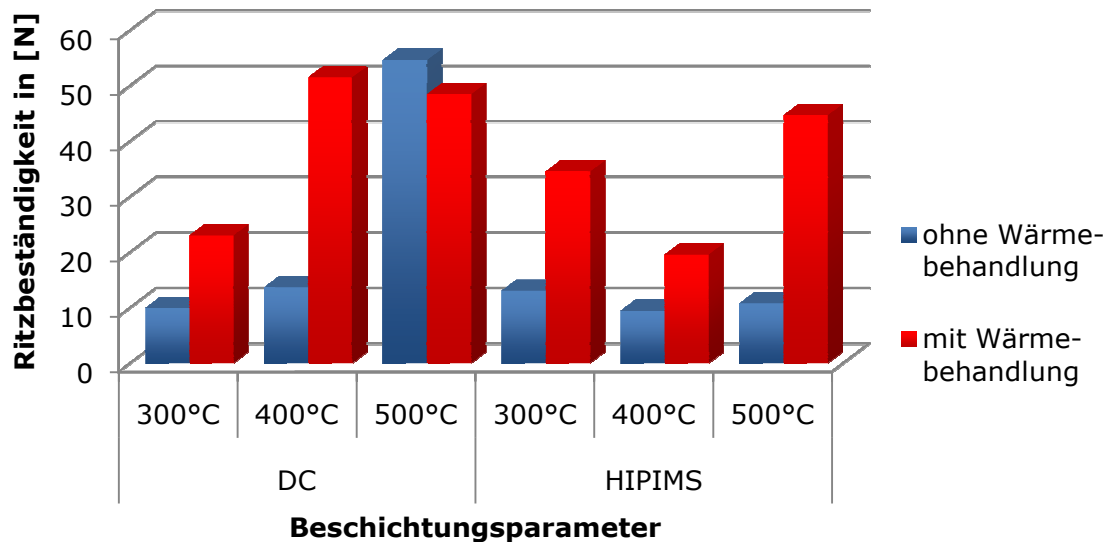
Eine Ursache für die niedrigen Ritzbeständigkeiten der Schichtsysteme ohne Wärmebehandlung ist die schlechtere Verbindung von Schicht und Substrat, was sich durch die gering ausgeprägten Diffusionszonen nach dem Beschichten zeigt. Bei den HIPIMS-Schichten tragen die hohen mechanischen Eigenspannungen (siehe Abbildung 72 auf S. 84) zusätzlich zur Verringerung der Ritzbeständigkeit bei.

Alle Schichten, die bei 300 °C hergestellt wurden, haben eine amorphe Struktur, die bei mechanischer Belastung die entstandenen Risse weder an Hindernissen stoppen noch an Poren auslaufen lassen. Die Folge für amorphe Schichten ist eine rasche laterale Rissausbreitung.

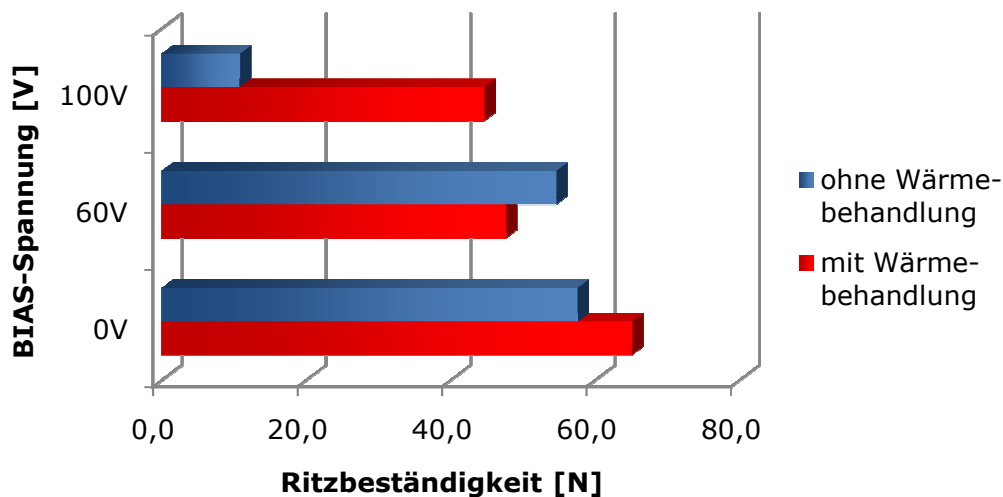
Durch eine Wärmebehandlung in Vakuum bei 670°C für eine Stunde konnte die Haftfestigkeit aller schlecht haftenden Schichten um mindestens das Doppelte erhöht werden. Die DC-Schicht, die bei 500°C erzeugt wurde und bereits ohne Wärmebehandlung eine gute Haftung zeigte, hat nach der Wärmebehandlung eine etwas verringerte Ritzbeständigkeit.

In Abbildung 79 ist die Abhängigkeit der BIAS-Spannung auf die Ritzbeständigkeit dargestellt. Sie zeigt, dass sich eine niedrige BIAS-Spannung unabhängig von einer Wärmebehandlung positiv auf die Haftfestigkeit auswirkt. Das liegt daran, dass die kleinere BIAS-Spannung die Ionen weniger stark zum Substrat beschleunigt und so-

mit Teilchen auf die Substratoberfläche auftreffen, die eine niedrigere Energie haben [234]. Das bewirkt eine geringere Schichtdichte und somit weniger Druckeigenspannungen in der Schicht und an der Grenzfläche zum Substrat, was sich wiederum positiv auf die Haftfestigkeit der Schicht auswirkt [234, 235].



**Abbildung 78:** Abhängigkeit von Synthesetemperatur und Wärmebehandlung (670°C, 1 h, Vakuum) auf die kritische Last  $L_{C1}$  im Scratchtest für das DC- und das HIPIMS-Verfahren

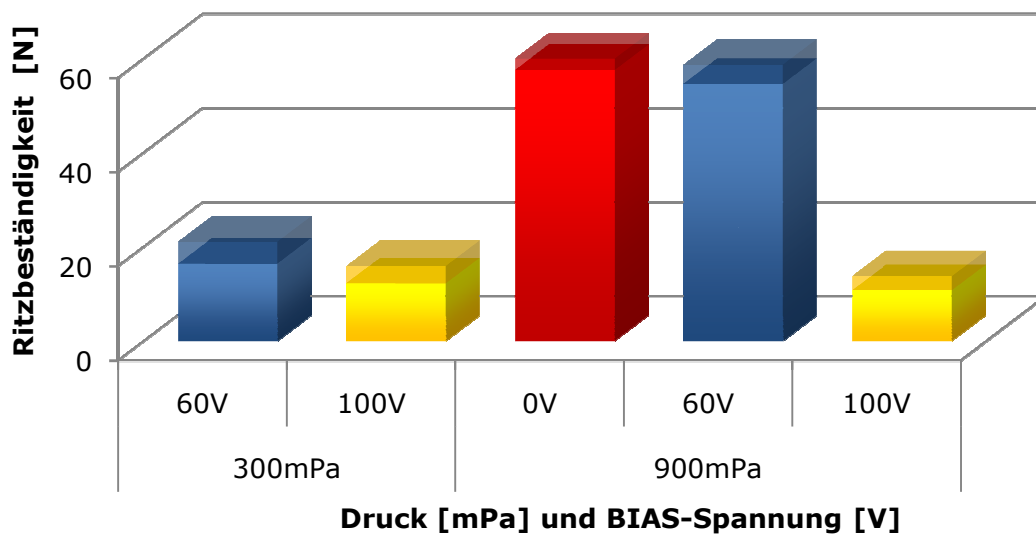


**Abbildung 79:** Abhängigkeit des BIAS und der Wärmebehandlung auf die Ritzbeständigkeit von HIPIMS-Schichten

Die Scratchtests lieferten auch einen Zusammenhang des Drucks während der Beschichtungen auf die Ritzbeständigkeit. Abbildung 80 zeigt als Ergebnis, dass ein hoher Druck von 900 mPa und eine niedrige BIAS-Spannung  $\leq 60$  V für HIPIMS-Schichten eine gute Haftfestigkeit bewirken. Sind diese Bedingungen erfüllt, so steigt

die Ritzbeständigkeit auf das Vier- bis Fünffache an im Vergleich zu den Ergebnissen anderer Beschichtungsparameterkombinationen.

In dem Parameterbereich, wo haftfeste Schichten entstehen, liegt vorzugsweise eine Schichtmorphologie vor, die einen großen Porenanteil aufweist (siehe Abschnitt 4.2.1 auf S. 68). Gleichfalls ist das der Parameterbereich mit der stärksten Thermalisierung der schnellen Ionen im Vergleich zu den anderen verwendeten Parameterkombinationen. Die Ritzbeständigkeit der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase ist demzufolge direkt bzw. indirekt von Parametern abhängig, die einen Einfluss auf die Teilchenenergie (siehe auch Abschnitt 1.1 S. 55 ff.) ausüben.



**Abbildung 80:** Ritzbeständigkeit in Abhängigkeit von Druck und BIAS-Spannung bei 500°C für HIPIMS, ohne Wärmebehandlung, (gefüllt= $L_{C1}$ , transparent= $L_{C2}$ )

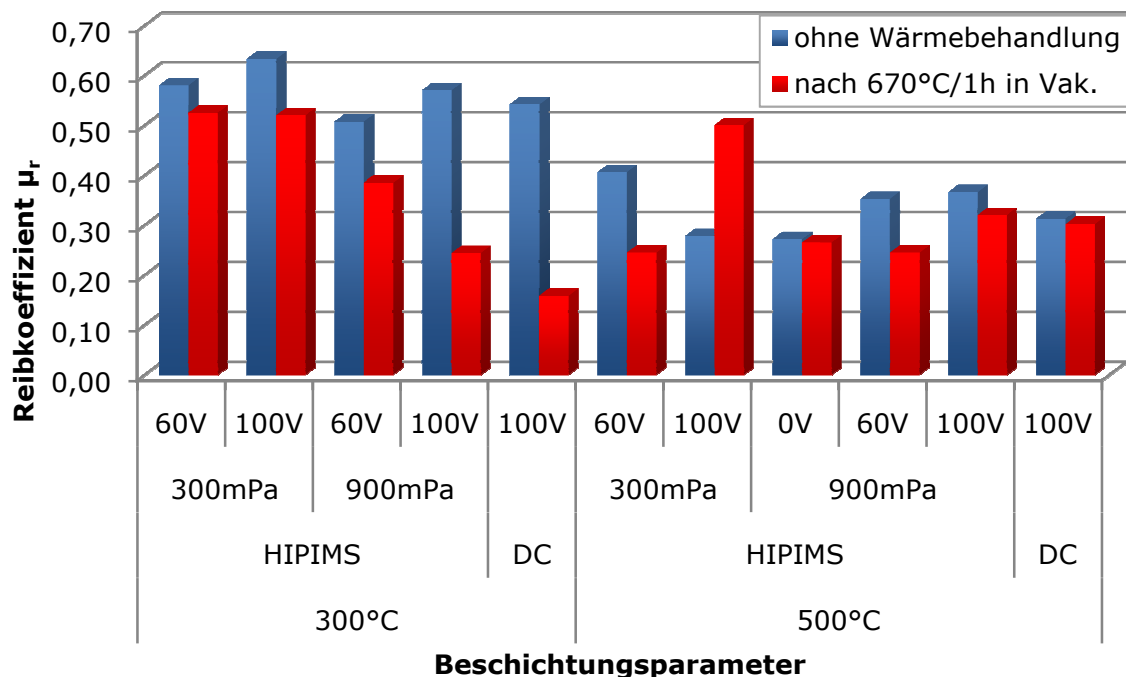
### 4.3.3 Verschleißbeständigkeit der $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase

Der Verschleiß eines Schichtsystems ist von der Beanspruchungsart abhängig. Soll es korrekt charakterisiert werden, muss ein geeignetes Testverfahren ausgewählt werden, das diese Beanspruchung optimal nachempfinden kann. Da die Anwendung der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase wegen ihrer nanolaminaren Struktur und den guten Ergebnissen von bulk-Materialien [57, 58] als Schutzschicht für Reibverschleiß interessant ist, wurde als Testverfahren der Tribometertest gewählt. In diesem Abschnitt wird näher auf den Test und die daraus resultierenden Ergebnissen eingegangen.

Es wurden die Schichten der V-Serie wie in den vorangegangenen Abschnitten untersucht. Die Durchführung der Messungen erfolgte nach der Beschreibung in Abschnitt 3.8 auf S. 49.

Eine Übersicht aller Ergebnisse des Reibkoeffizienten ist in Abbildung 81 enthalten. Alle Werte liegen zwischen 0,14 und 0,62, wobei die meisten Reibkoeffizienten geringer als 0,4 sind. Als Vergleich liefert die Literatur für  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -bulk-Material die Reibkoeffizienten 0,44 [51] bzw. 0,6 [15].

Mehrere Schlussfolgerungen können aus den Ergebnissen in Abbildung 81 gezogen werden. Man kann feststellen, dass die nachträgliche Wärmebehandlung (rot dargestellt) mit nur einer Ausnahme, den Reibwiderstand verringert und damit verbessert. Sehr deutlich ist das bei den amorphen Schichten, die bei 300°C hergestellt wurden. Die bei 500 °C hergestellten Proben haben ohne Wärmebehandlung deutlich niedrigere Reibkoeffizienten als das Pendant der amorphen Schichten. Dieser Effekt tritt auf, obwohl die REM-Aufnahmen aus Abschnitt 4.2.1 (Schichtmorphologie) für amorphe Schichten eine eindeutig glattere Oberfläche zeigen als die der kristallinen Schichten, die bei 500 °C hergestellt wurden. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass die Kristallinität der MAX-Phase mehr Einfluss hat, als die Oberflächenrauigkeit.



**Abbildung 81:** Reibkoeffizient  $\mu_r$  in Abhängigkeit der Beschichtungsparameter (BIAS-Spannung, Druck, Modus, Beschichtungstemperatur und Wärmebehandlungszustand)

Die weiteren Beschichtungsparameter BIAS-Spannung, Druck und Modus weisen keinen eindeutigen Einfluss auf den Reibkoeffizienten aus.

Analog zu den Reibkoeffizienten sind in Abbildung 82 die Verschleißkoeffizienten in Abhängigkeit von Beschichtungsparametern und der Wärmebehandlung dargestellt. Die Messungen zeigen, dass es einen höheren Verschleiß bei wärmebehandelten Proben gibt als bei nicht behandelten Proben. Das steht im Gegensatz zu den Reibkoeffizienten, bei denen eine Wärmebehandlung vorteilhaft ist.

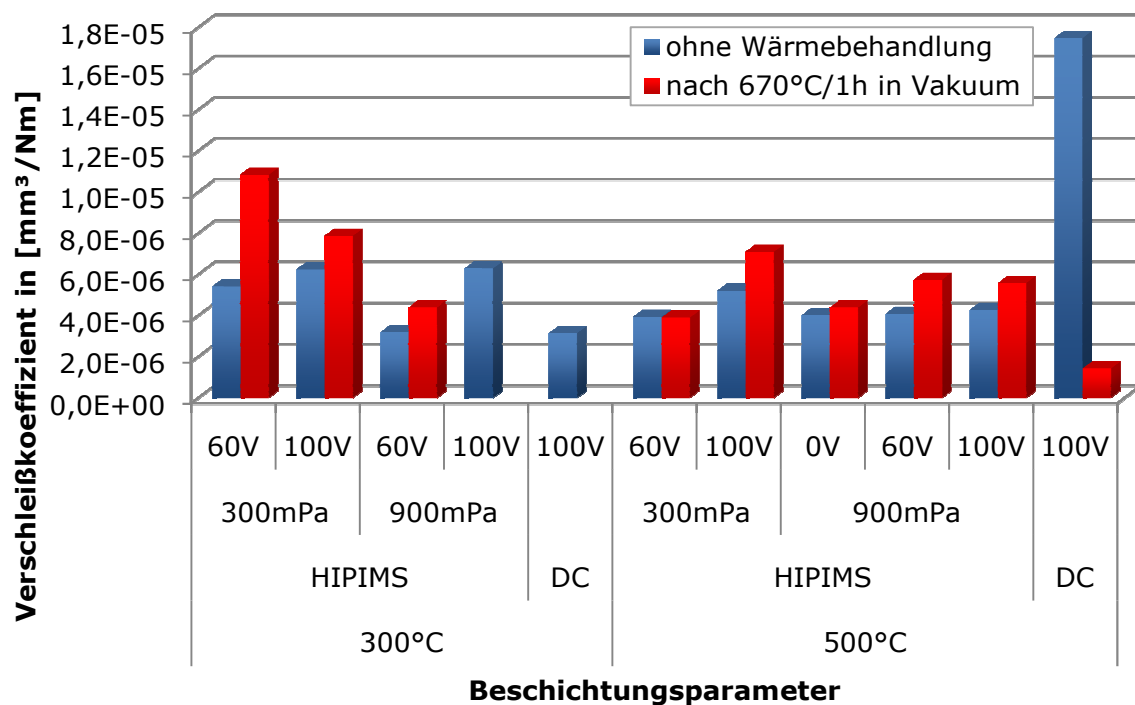
Im Allgemeinen haben die meisten Schichten einen Verschleißkoeffizienten von etwa  $2 \cdot 10^{-6}$  bis  $6 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$ , mit einer prozentualen Standardabweichung von durchschnittlich 40 %. Das ist um eine Größenordnung besser, als für eine CrN-Hartstoffschicht, die mittels Magnetronspputtern hergestellt wurde [165]. Im Vergleich dazu zeigt auch das bulk-Material der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Ag MAX-Phase aus [57, 58] deutlich höhere Verschleißraten die bei  $< 1 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$  liegen. Ohne Silber ergibt sich für  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  zwar ein geringerer Verschleißkoeffizient von  $6 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$  in [51] bei einer Prüftemperatur von  $550^\circ\text{C}$ , jedoch kann dieser nach [15] bei Raumtemperatur mit  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$  deutlich schlechter ausfallen.

Gründe für die deutlich schlechteren Verschleißwerte der Literaturdaten im Vergleich zu den eigenen Ergebnissen liegen in den unterschiedlichen Herstellungsverfahren der MAX-Phase. So verursacht beispielsweise die pulvermetallurgische Herstellung ein grobes Gefüge mit unterschiedlichen Phasen [39], während mit dem PVD-Verfahren hergestellten Schichten eine homogene Konzentrationsverteilung aufweisen. Da die globular ausgeprägten, gesinterten Partikel des bulk-Materials von einer hohen Porosität in allen Richtungen umgeben sind, können sich diese bei Reibverschleiß leichter herauslösen, wobei Hohlräume entstehen [51]. Die Stängelkristallite einer PVD-Schicht haben hingegen interkolumnare Porosität senkrecht zur Oberfläche und sind somit in Normalenrichtung besser mit dem Substrat verbunden.

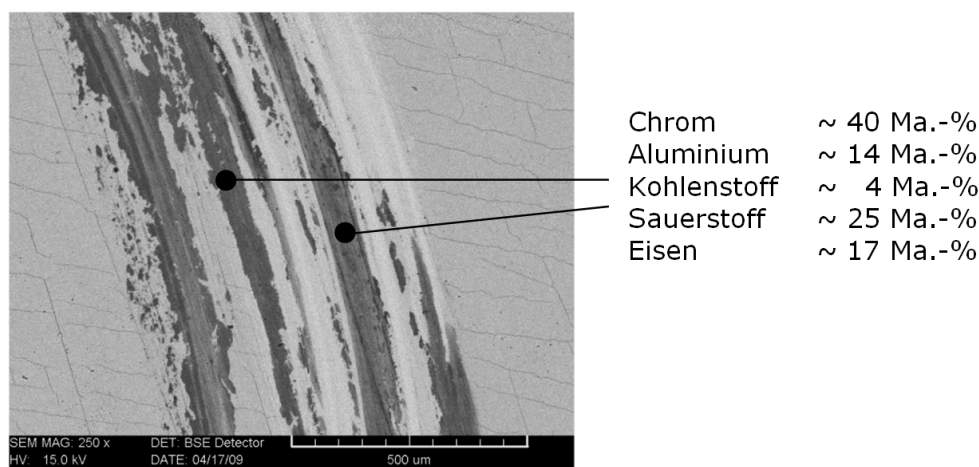
Weitere Aussagen zum Zusammenhang zwischen Beschichtungsparametern und Verschleißkoeffizienten können wegen der zu hohen Streuung der Messwerte nicht getroffen werden. Die hohe Streuung liegt an dem ungleichmäßig verteilten Tribofilm, der die Messwerte stark verschieben kann. Er ist in Abbildung 83 (dunkle Streifen) zu sehen und besteht aus dem Abrieb von Schicht und Kugel (100Cr6), sowie deren Oxiden, was durch die EDX-Elementanalyse bestätigt wurde. Da die Verteilung des Tribofilms auf der Reibspur der Probe ungleichmäßig ist, gestaltet sich die Auswertung der Verschleißkoeffizienten als schwierig, weil die Querschnittsfläche des Reibspurgrabens sehr unterschiedlich ausfällt.

Nach [15, 51, 57] haben MAX-Phasen zwar generell gute tribologische Eigenschaften, die in Zusammenhang mit der guten Gleitfähigkeit der Oxide im Tribofilm stehen,

jedoch platzt gerade auf  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  der Tribofilm bevorzugt ab, was zu seiner uneinheitlichen Ausbildung führt. Offenbar stehen die schlechte Haftung zwischen den Bestandteilen des Tribofilms und deren unzureichende Anbindung an die Schicht im Zusammenhang mit diesen Abplatzungen. Hinzu kommt die Sprödigkeit des Tribofilms, der in [15, 57] als amorph mit schwach kristallisierten Oxiden  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{FeO}_{1,5-x}$  beschrieben wird. Nach [51] liegt der Grund für den uneinheitlichen Tribofilm in der langsamen Oxidationskinetik, der zu teils stark und teils nicht oxidierten Bereichen des Tribofilms führt.



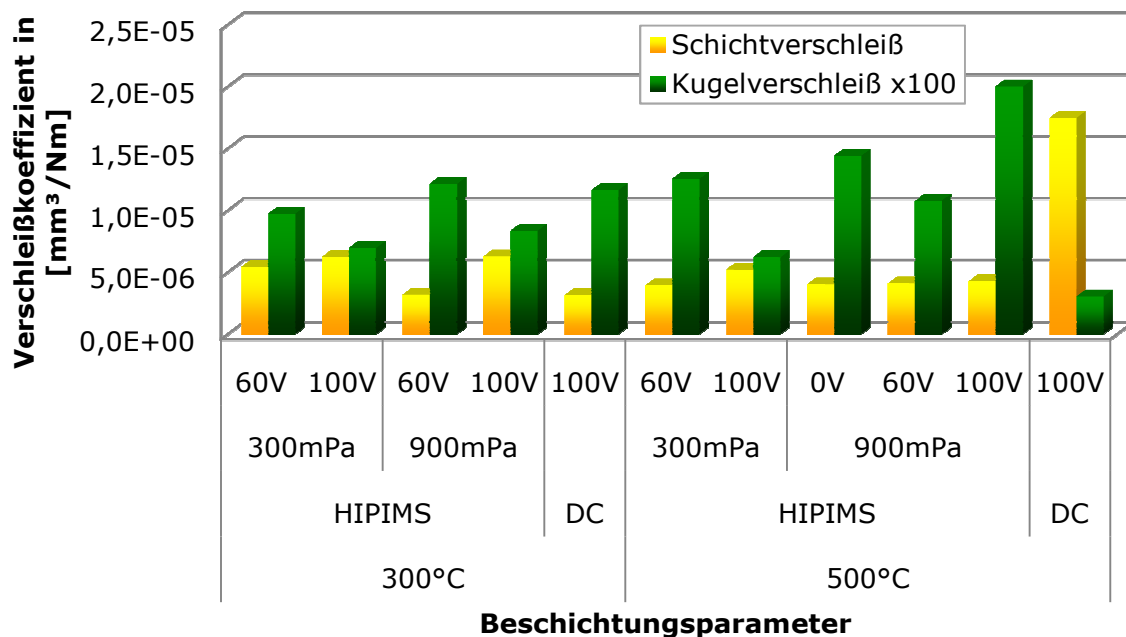
**Abbildung 82:** Schichtverschleiß in Abhängigkeit der Beschichtungsparameter und Wärmebehandlung



**Abbildung 83:** Elektronenmikroskopische Aufnahme einer Tribometerspur mit Tribofilm (dunkel) und EDX-Elementanalyse des Tribofilms



Abbildung 84 zeigt den Vergleich von Schichtverschleiß und Reibpartnerverschleiß, der mit einer Kugel aus 100Cr6 getestet wurden. Der Kugelverschleiß wurde in der Darstellung um zwei Zehnerpotenzen erhöht, um in der Gegenüberstellung einen besseren Vergleich zu haben. Das Ergebnis zeigt, dass sich Schichtverschleiß und Kugelverschleiß gegenläufig zueinander verhalten. Demnach steht ein hoher Schichtverschleiß mit einem geringen Kugelverschleiß im Zusammenhang.



**Abbildung 84:** Schicht- und Reibpartnerverschleiß (Kugel) in Abhängigkeit der Beschichtungsparameter ohne Wärmebehandlung

#### 4.3.4 Erosionsbeständigkeit von Cr<sub>2</sub>AlC-Schichten

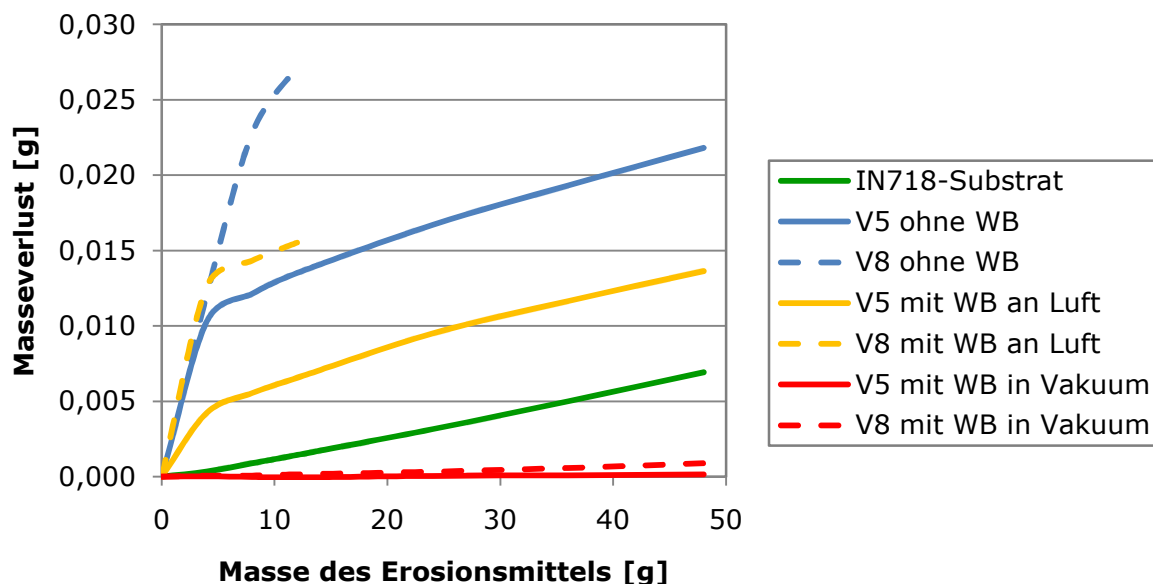
Wie bereits in Abschnitt 2.3 beschrieben, ist die Erosion durch Partikelaufrall auf Oberflächen eine Beanspruchungsart mit sehr hoher Belastung und stellt bis heute ein großes Problem für einen geeigneten Oberflächenschutz dar. Besonders schwierig ist der Schutz von Komponenten mit unterschiedlichen Auftreffwinkeln der Partikel, wie beispielsweise bei Schaufeln in Flugtriebwerken oder Turbinenschaufeln in Kraftwerken [170].

Da die Erosionsbeständigkeit der eingesetzten Werkstoffe von Bauteilen begrenzt ist, wurden deshalb in den letzten Jahren verschiedene Erosionsschutzschichten entwickelt. Konventionelle Lösungen bestehen in monolithischen [172], meist keramischen Schichten. Diese zeigen jedoch ihre Schwächen an der Eintrittskante, da dort bei senkrechtem Partikelaufrall die spröden Schichten rasch versagen. Andere derzeitige Schichten bestehen aus keramischen und metallischen Multilagensystemen [215],

die Eigenschaften von Verbundwerkstoffen haben sollen, jedoch an ihren Grenzflächen von Metall- und Keramiklage durch Delamination versagen.

Um diese Ausfallmechanismen zu verringern, verfolgt die vorliegende Arbeit einen völlig neuen Ansatz, bei dem als Schichtmaterial die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase eingesetzt werden soll. MAX-Phasen haben den Vorteil, im Vergleich zu den oben genannten Schichtsystemen, dass sie sowohl keramische, als auch metallische Eigenschaften kombinieren und schadenstolerant [27, 236] sind. Sie bestehen aus einem Nanolaminat, dass über metallische und keramische Bindungen verfügt, deren Eigenschaften im Nanometermaßstab untrennbar miteinander vermischt sind. Damit bietet die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase ein großes Potential für den Einsatz als Erosionsschutzschicht, was in dieser Arbeit mit dem Erosionstest überprüft werden soll. Zum Erosionsverhalten von MAX-Phasen gibt es in der Literatur bislang noch keine Ergebnisse.

Im Folgenden wird näher auf die Erosionsbeständigkeit von  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schichten eingegangen. Die Erosionstests erfolgten nach der Beschreibung aus Abschnitt 3.9 mit einer Partikelgeschwindigkeit von 260 m/s. Als erstes wurde der Einfluss der Wärmebehandlungen für amorphe (ohne WB) und kristalline DC- und HIPIMS-Schichten untersucht und mit dem Erosionsverhalten des Substrates Inconel 718 (IN718) verglichen. Vorversuche zeigten, dass sich die Erosionsbeständigkeit sehr stark mit einer geeigneten Wärmebehandlung beeinflussen lässt.



**Abbildung 85:** Erosionsbeständigkeit in Abhängigkeit von Sputtermodus (DC=V5 und HIPIMS=V8) und unterschiedlichen Wärmebehandlungen (670°C, 1 h in Luft und 670°C, 1 h in Vakuum) bei den konstanten Beschichtungsparametern Temperatur=300°C, Druck=900 mPa und BIAS=100 V

Das Ergebnis in Abbildung 85 zeigt, dass Proben mit amorpher Struktur (ohne Wärmebehandlung, blau) sehr schnell durch Abplatzen ausfallen, wodurch der Masseverlust zu Beginn sehr stark steigt. Nach dem Abplatzen der Schicht dominiert das Erosionsverhalten des Substrates und die Kurven verlaufen parallel zu der des IN718-Substrates. Gründe für den schnellen Schichtausfall sind Delamination infolge der sehr geringen Haftfestigkeit (siehe Abschnitt 4.3.2 auf S.92), die fehlende Gitterstruktur der MAX-Phase (siehe Abschnitt 4.2.3 auf S.76), die fehlende Diffusionschicht zwischen Schicht und Substrat sowie fehlende Hindernisse für die Rissausbreitung (siehe Abschnitt 4.2.1 auf S.69).

Eine Wärmebehandlung an Luft verbessert das Erosionsverhalten etwas. Der Masseverlust ist zu Beginn jedoch immer noch höher, als bei einem unbeschichteten IN718-Substrat, da die Schicht sehr schnell abgetragen wird. Einen positiven Einfluss hat die Wärmebehandlung an Luft, da sie zur Kristallisation der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Gitterstruktur führt. Jedoch diffundiert während der Wärmebehandlung eine große Menge Sauerstoff über den hohen Korngrenzenanteil in die Schicht, das zu deren Versprödung führt. Einen negativen Einfluss haben die höheren Druckeigenspannungen (siehe Tabelle 5 auf S. 83), die sich mit den Spannungen bei Partikelaufrall additiv überlagern und somit die maximal ertragbare Spannung der Schicht eher überschritten wird.

Die beste Erosionsbeständigkeit haben die Schichtsysteme V5 und V8 nach einer Vakuumwärmebehandlung (rot), wobei der Masseverlust deutlich geringer ist als der des IN718-Substrats. Das bedeutet, dass nur durch die Vakuumwärmebehandlung die Erosionsbeständigkeit für die V5- und V8-Schichten realisierbar ist. Die Gründe für die positiven Effekte der Vakuumwärmebehandlung sind die Kristallisation zur MAX-Phase, der Ausschluss von Sauerstoff und Stickstoff, die fehlende Schichtporosität zwischen den Kristalliten und die Ausbildung einer Diffusionszone, welche eine gute Haftfestigkeit erzeugt.

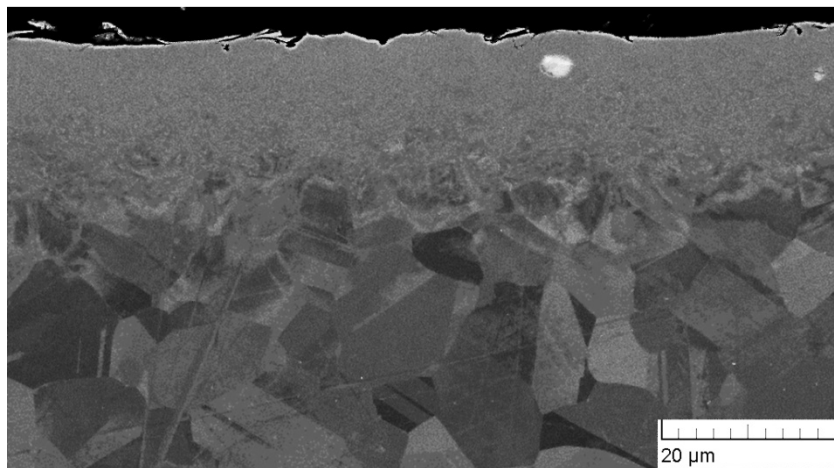
Möglich ist auch, dass sich das globulare, texturarme, nanokristalline Gefüge bei starken mechanischen Lasten bevorzugt plastisch verformt. Eine starke Rissverzweigung, die mit einer geringen Rissausbreitung korreliert, ist ebenso denkbar wie die Rekristallisation des verformten Bereiches nach Partikelaufrall, wodurch die Schicht ihr ursprüngliches Verformungsvermögen wieder zurückerhält.

Alle HIPIMS-Beschichtungen zeigen eine schlechtere Erosionsbeständigkeit als die des konventionellen DC-Verfahrens, was an den mehr als doppelt so hohen Eigen-

spannungen (siehe Tabelle 5 und Abbildung 72) liegen könnte, die nach [155] zum Abplatzen der Schicht führen.

Als nächstes wurden in Voruntersuchungen verschiedene Schichten und Wärmebehandlungstemperaturen hinsichtlich ihres Einflusses auf die Erosionsbeständigkeit getestet. Die Erosionstests erfolgten nach Abschnitt 3.9 mit einer Partikelgeschwindigkeit von 170 m/s. Die Ergebnisse sind in Abbildung 87 zu sehen.

Der stärkste Masseverlust tritt bei der konventionellen  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ -Hartstoffschicht auf (rote Linie), da die Schicht aufgrund ihres spröden Verhaltens schon nach wenigen Gramm Strahlmittel komplett abplatzte. Unwesentlich besser ist der hohe Masseverlust des ungeschützten IN718-Substrates. Hier findet eine sehr starke Mikroextrusion durch die aufprallenden Partikel statt, die wie bereits in Abschnitt 2.3 beschrieben, zu Materialanhäufungen um die Einschlagstellen führt. Diese Materialanhäufungen können leicht durch weitere Partikelkollisionen abplatzen, woraus der hohe Masseverlust des IN718-Substrates durch Erosion resultiert. In Abbildung 86 ist dieser Erosionsmechanismus am Querschliff des IN718-Substrates zu sehen. Erkennbar ist auch das stark verformte Gefüge, das bis etwa 20  $\mu\text{m}$  in das Substrat reicht. Die Rekristallisation wie in [195-197] hat nicht eingesetzt, jedoch könnte diese auftreten, wenn der Werkstoff bei Einsatztemperaturen (etwa 600°C), z.B. im Hochdruckverdichter eines Flugtriebwerkes, verwendet wird.



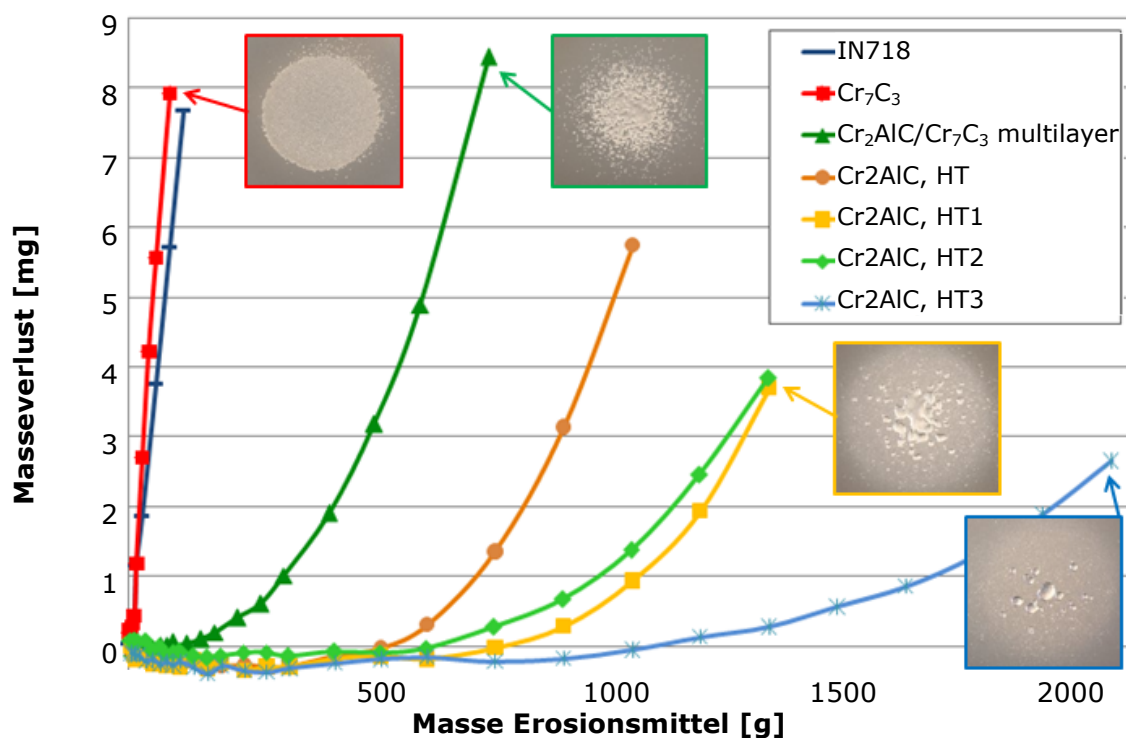
**Abbildung 86:** Elektronenmikroskopie mit Elementkontrast am Querschliff eines IN718-Substrates nach Erosionsbelastung nach [218]

Die Multilagenschicht (dunkelgrün in Abbildung 87) besteht aus 10 sich abwechselnden Lagen der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase und der  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ -Phase. Beim Erosionstest hat sie eine Inkubation von 100 g, wonach die schützende Schicht durch Delamination an den Grenzflächen der jeweiligen Einzellagen abgetragen wird und ihre Schutzwir-

kung verliert. Nach 100 g Strahlmittel schließt sich ein Bereich an, der durch die kontinuierliche Schichtdelamination und dem weiter steigendem Masseverlust geprägt ist. Der Anstieg nähert sich dabei dem Anstieg des IN718-Substrates an.

Die Erosionsergebnisse aus Abbildung 85 zeigen, dass eine Vakuumwärmebehandlung die Erosionsbeständigkeit einer  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schicht auf IN718 extrem verbessert. Deshalb wurde die Vakuumwärmebehandlung ausgewählt und hinsichtlich der Wärmebehandlungstemperatur optimiert. Dafür wurden vier Proben mit kolumnaren  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schichten 60 Minuten lang bei  $700^\circ\text{C}$  wärmebehandelt (HT). Drei dieser Proben haben zusätzliche Wärmebehandlungen bei  $840^\circ\text{C}$  (HT1),  $870^\circ\text{C}$  (HT2) und  $900^\circ\text{C}$  (HT3) für 60 Minuten erhalten.

Die Ergebnisse dieser Erosionstests sind ebenfalls in Abbildung 87 zu sehen. Sie zeigen, dass die MAX-Phase durch eine Wärmebehandlung mit zunehmender Temperatur erosionsbeständiger wird und die Inkubation bis über 1000 g gesteigert werden kann. Der dann einsetzende Masseverlust entsteht durch die kleinen, aber dafür tiefen Löcher, an denen keine schützende Schicht mehr vorhanden ist.



**Abbildung 87:** Voruntersuchung der Erosionsbeständigkeit an  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Proben mit unterschiedlichen Wärmebehandlungstemperaturen und Vergleich zum IN718-Substrat, einer  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ -Hartstoffschicht und einer Multilagenschicht aus 10 je  $1\ \mu\text{m}$  dicken  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ - und  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ -Einzelschichten; Erosionstest erfolgte nach Abschnitt 0 (S. 50) mit 260 m/s Partikelgeschwindigkeit und  $90^\circ$  Einfallswinkel

Faktoren für den positiven Verlauf der Erosionstests sind im Wesentlichen das schadentolerante Verhalten, sowie die mechanischen Eigenschaften der MAX-Phase und die höhere Schichthaftfestigkeit mit steigender Wärmebehandlungstemperatur.

Setzt man den Masseverlust in Relation zur Masse des Erosionsmittels so erhält man den Kurvenanstieg, der als Erosionsrate bezeichnet wird. Innerhalb der Inkubation ist die Erosionsrate kleiner null, aufgrund der Einbettung von Erosionspartikeln in die Schichtoberfläche

Nach den Wärmebehandlungsversuchen wurden im nächsten Schritt alle zu untersuchenden Beschichtungen V5 bis V16b in Vakuum wärmebehandelt. Die Wärmebehandlung erfolgte aus technischen Gründen bei 670°C. Anschließend wurden die Proben hinsichtlich ihrer Erosionsbeständigkeit untersucht.

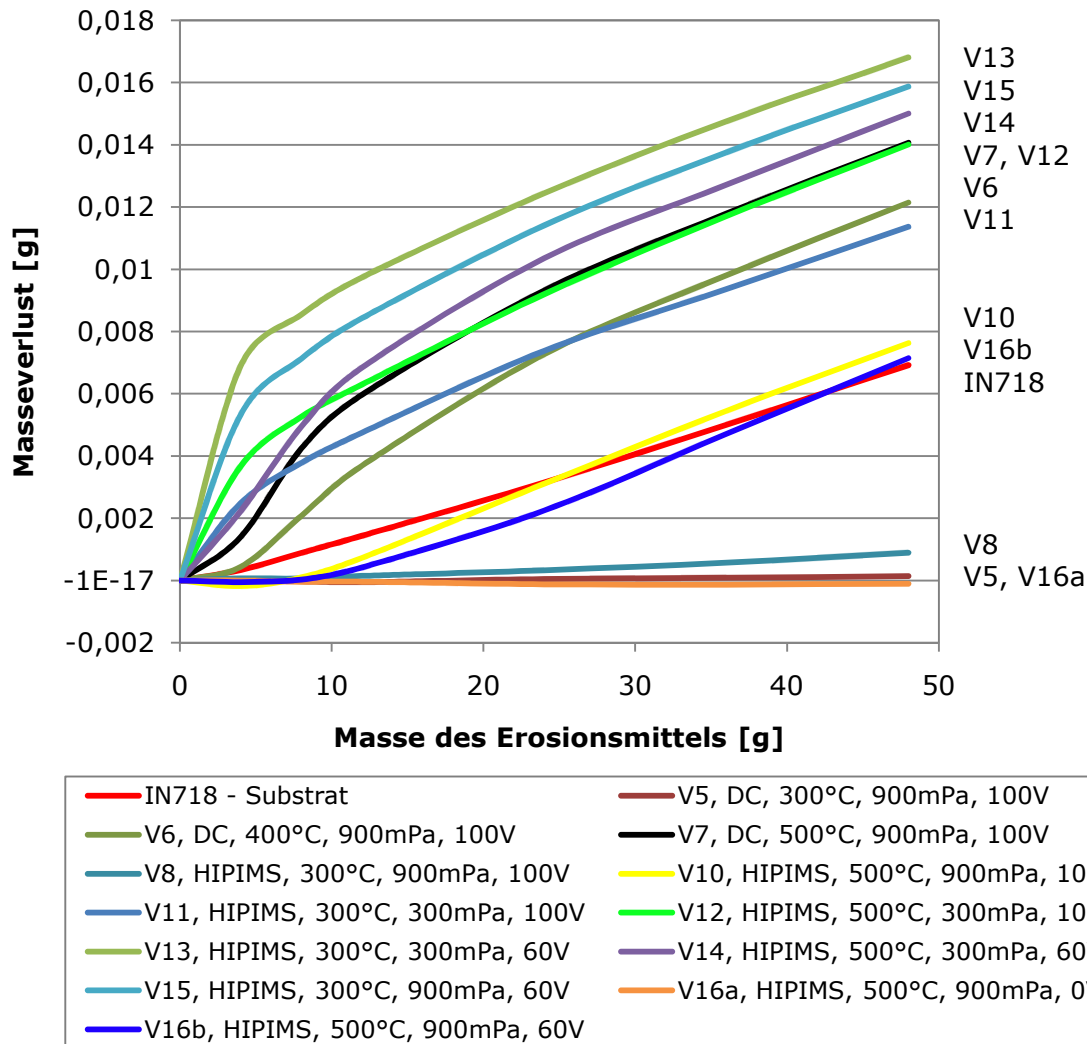
Der Erosionstest wurde nach der Beschreibung in Abschnitt 3.9 durchgeführt. Die Geschwindigkeit des Erosionsmittels betrug jedoch 260 m/s, was zuvor mit Laser Doppler Anemometrie bestimmt wurde [218]. Die Geschwindigkeit wurde erheblich höher gewählt, als bei den Voruntersuchungen, um die Versuchszeit durch die stärkere Belastung zu verkürzen.

Die Masseverluste der Schichtsysteme durch den Erosionstest sind in Abbildung 88 dargestellt. Die Beschichtungen V5, V8 und V16a haben die geringsten Masseverluste und sind somit am beständigsten gegen Erosionsverschleiß bei den gewählten Erosionsparametern. Im Mittelfeld liegen die Beschichtungen V10 und V16b. Sie haben eine kurze Inkubation von 10 g, wonach diese etwas schneller als die Erosionsgeschwindigkeit des IN718-Substrates an Masse verlieren. Dies geschieht durch den raschen Schichtverlust.

Alle anderen Beschichtungen haben ähnliche, sehr starke Masseverluste während der ersten 10 g Erosionsmittel, was am Verlust der kompletten Schicht im getesteten Probenbereich liegt. Nach etwa 20 g Erosionsmittel entsprechen die Anstiege der Massenverluste dieser Schichten in etwa dem des Substrates, da im Testbereich keine Schicht mehr vorhanden ist.

Eine eindeutige und direkte Korrelation zwischen den Herstellungsparametern der Beschichtungen und der Erosionsbeständigkeit anhand von Abbildung 88 kann nicht hergestellt werden. Die Kombinationen aus den variierten Herstellungsparametern Modus, Temperatur, Kammerdruck und BIAS-Spannung sind zum Teil indirekt miteinander verknüpft und es wären mehr Kombinationen notwendig. Desweiteren ist die Wärmebehandlungstemperatur offenbar nicht hoch genug, um die MAX-Phase durch die Diffusionsschicht ausreichend an das IN718-Substrat zu binden. Zusätzlich

geht die deutlich erhöhte Partikelgeschwindigkeit  $v$  quadratisch in die Gleichung für die kinetische Energie des Partikels  $E_{kin} = \frac{m}{2} v^2$  ein, was eine stärkere Kontrastierung der Ergebnisse über die Masse des Erosionsmittels verhindert.



**Abbildung 88:** Übersicht der Erosionsergebnisse aller in Vakuum wärmebehandelten Schichtsysteme V5 bis V16b, sowie des IN718-Substrates

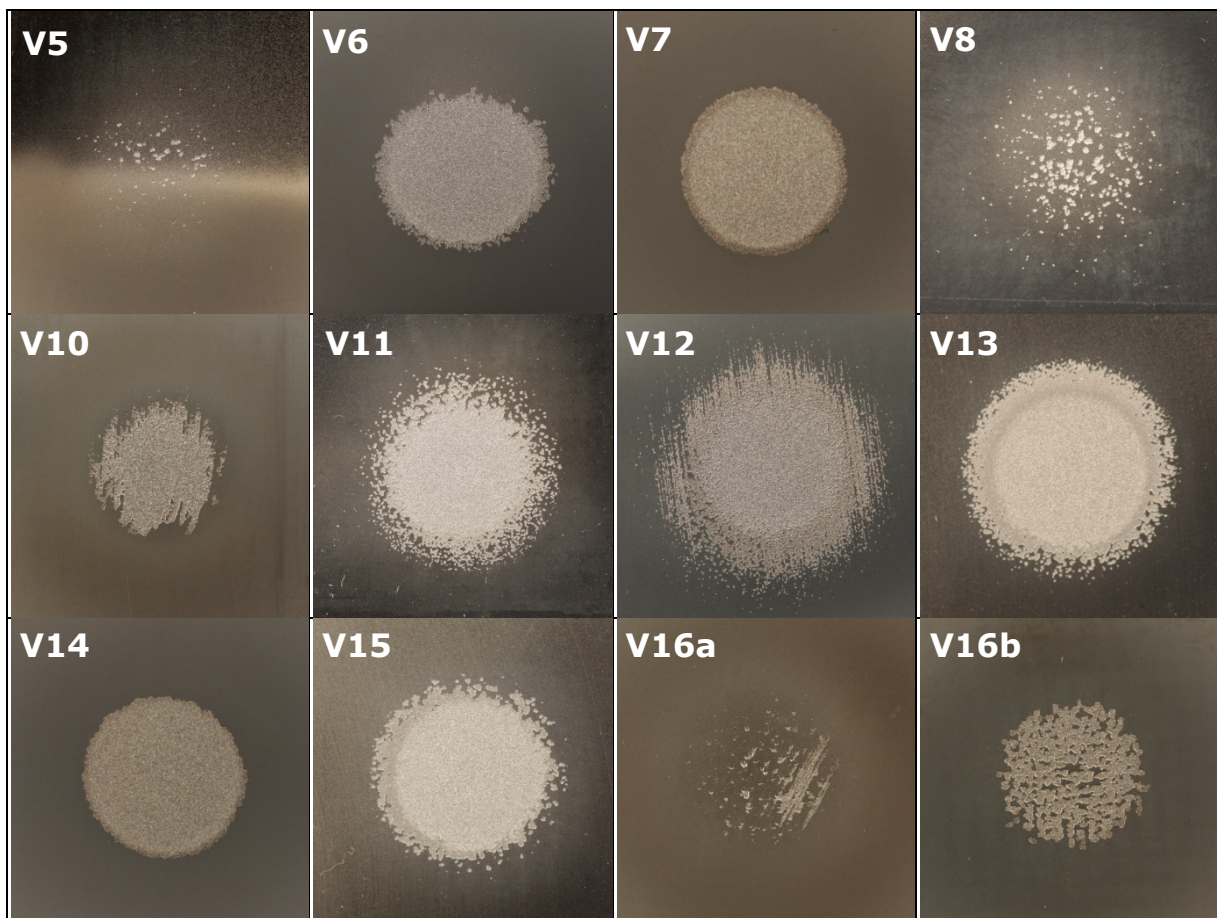
Die Ursachen des Schichtversagens, sowie deren Mechanismen werden im Folgenden anhand von Makrofotografien, Licht- und Elektronenmikroskopie näher untersucht.

Zunächst werden die Makrofotografien der getesteten Beschichtungen V5 bis V16b in Abbildung 89 betrachtet. Sie zeigen die Probenoberfläche nach Erosion, wobei die Schichtabplatzungen in einem runden Bereich mit 10 bis 15 mm Durchmesser zu sehen sind. Die intakte Schicht hat eine dunkelgraue Farbe, während das Substrat hell-



grau erscheint. Mit den Bildern ist eine Bestätigung der Ergebnisse aus Abbildung 88 möglich.

Die erosionsbeständigsten Schichten V5, V8 und V16a zeigen im Erosionsbereich nur geringe Schichtverluste. Eine deutlich stärkere Schichtabtragung liegt bei den Beschichtungen V10 und V16b vor. Bei allen anderen Erosionstests sind die Schichten schnell und großflächig abgeplatzt. Auffälligkeiten einzelner Proben im Übergangsbereich von vollständiger Erosion zur intakten Schicht sind scharfe Ränder (V6, V7, V14), Übergang mit Schichtinseln (V5, V8, V11, V12, V13, V16a, V16b) und Ring mit Farbmischung von Schicht und Substrat (V6, V7, V12, V13, V14, V15).

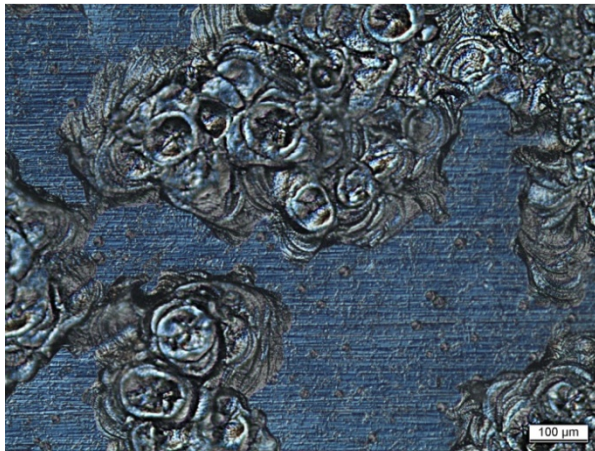


**Abbildung 89:** Makrofotografien aller vakuumwärmebehandelten Proben nach dem Erosionstest mit 48 g Glaskugeln (40-80  $\mu\text{m}$  Durchmesser) bei einer Partikelgeschwindigkeit von 260 m/s

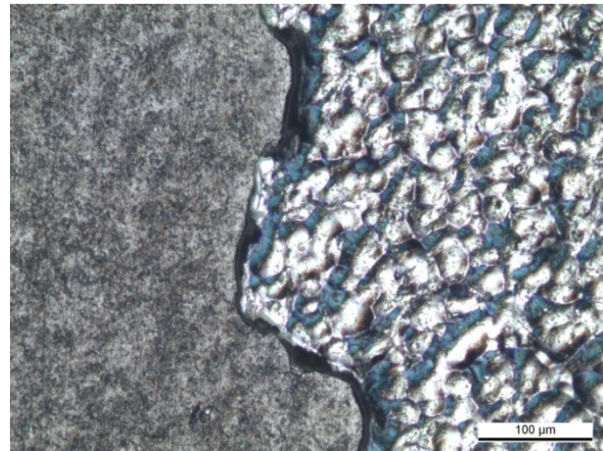
Am Übergang von intakter Schicht (dunkel) zum Substrat (hell) ist der chronologische Ablauf des Erosionsverschleißes am besten beobachtbar. Die in diesem Probenbereich auftretenden Erosionsmechanismen können bereits bei höheren Vergrößerungen im Lichtmikroskop betrachtet werden. Dies zeigen die beiden folgenden Abbildungen, die mit differentiellem Interferenzkontrast aufgenommen wurden, um



die Höhenunterschiede zu kontrastieren und dadurch die Bilder plastisch wirken zu lassen.



**Abbildung 90:** Lichtmikroskopie mit differentiellem Interferenzkontrast vom Erosionsschaden der V13-Schicht (blau)



**Abbildung 91:** Lichtmikroskopie mit differentiellem Interferenzkontrast vom Erosionsschaden der V14-Schicht (links) und dem Substrat (rechts)

Die Abbildung 90 ist charakteristisch für eine nachträglich kristallisierte amorphe Schicht und zeigt einen Ausfallmechanismus der auf kohäsiven, kreisrunden Abplatzungen beruht. Durch nacheinander aufprallende Partikel auf die bereits vorgeschädigte Oberfläche wird die Schicht hierbei sukzessiv in kleinen Schritten abgetragen.

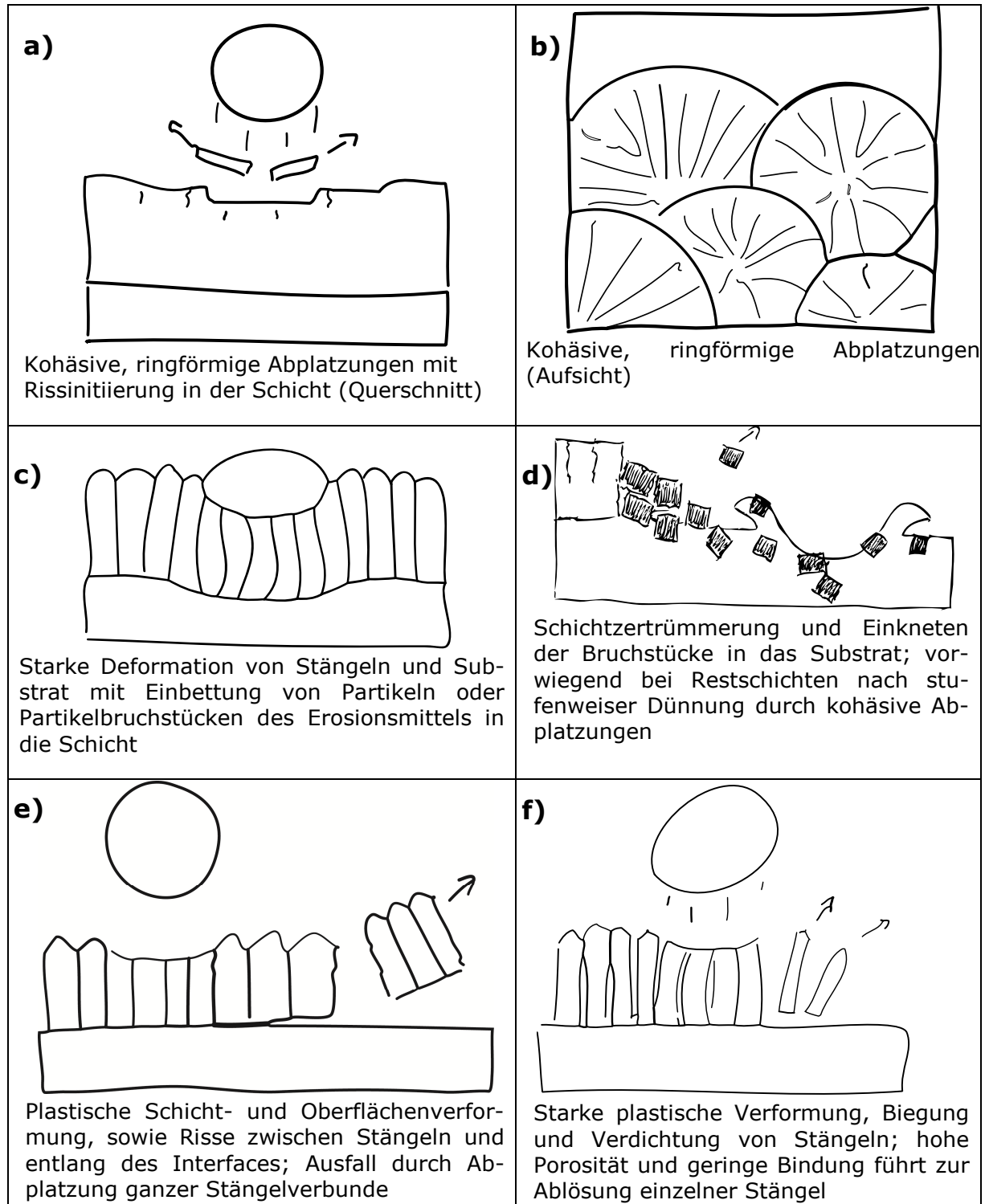
Nach [172] treten vorwiegend kreisförmige Risse auf, wenn sich keramische Schichten nicht an die plastische Verformung des Substrates anpassen. Dies kann verbessert werden, indem die Substrathärte an die Schichthärte angenähert und das plastische Verhalten der Schicht verbessert wird [172].

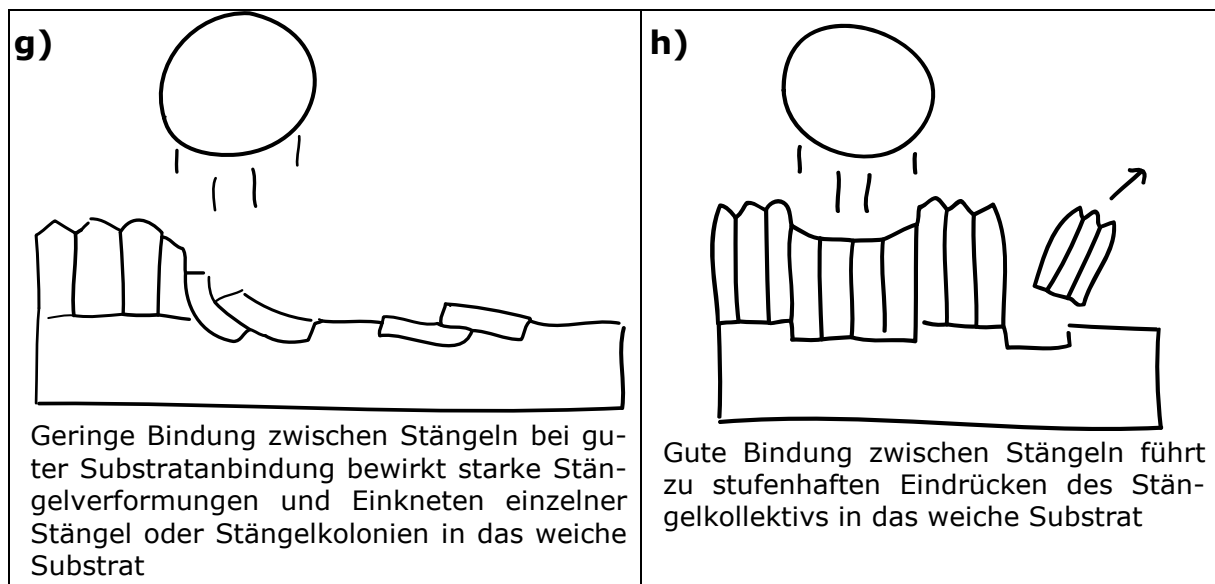
Erhöht man die Herstellungstemperatur der V13-Schicht von 300 °C auf 500 °C erhält man die gut kristallisierte V14-Schicht aus Abbildung 91. Wird eine kritische Last überschritten, fällt die Schicht durch komplette Abplatzung ganzer Schollen abrupt adhäsiv aus. Ein scharfer Rand zwischen Schicht und Substrat wie in Abbildung 89 V14 ist die Folge.

Das ungeschützte Substrat, rechts in Abbildung 91, unterliegt sehr starken Oberflächenverfestigungen, Mikroextrusionen und Mikrorissen, welche schließlich zum Masseverlust führen. Diese Mechanismen sind in [237] detailliert beschrieben.

Die festgestellten Erosionsmechanismen der in dieser Arbeit untersuchten Beschichtungen, sind in Abbildung 92 skizziert und werden durch Aufnahmen des Elektronenmikroskops belegt.

Ein sehr häufig vorkommender Erosionsmechanismus ist die ringförmige, kohäsive Abplatzung, die bereits in Abbildung 90 vorgestellt wurde. In Abbildung 92 a) und b) ist sie schematisch dargestellt und in Abbildung 93 l) und m) exemplarisch für die V12- und V13-Schicht dokumentiert. Dieser Erosionsmechanismus tritt immer dann auf, wenn keine Stängel, oder wenn dichte Stängelschichten mit Neigung zu transkristallinem Spaltbruch vorliegen.





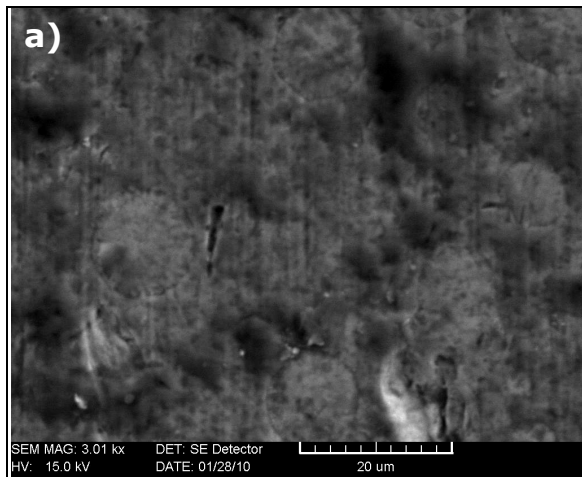
**Abbildung 92:** Schematische Skizzen der beobachteten Erosionsmechanismen von  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schichten auf IN718-Substraten

Die Oberfläche einer solchen Schicht zeigt weniger Einbeulungen durch plastische Verformung infolge von Partikelbeschuss, jedoch treten Einbettungen von Partikeln in die Oberfläche auf. Dieser Mechanismus ist in Abbildung 92 c) skizziert und wird in Abbildung 93 a) und b) an der V8-Schicht nachgewiesen. Bei der Überlagerung des Oberflächenbildes mit der Elementverteilung des Siliziums, das seinen Ursprung ausschließlich im Erosionsmittel hat, sind 5 bis 20  $\mu\text{m}$  große eingebettete Bruchstücke des Erosionsmittels zu erkennen.

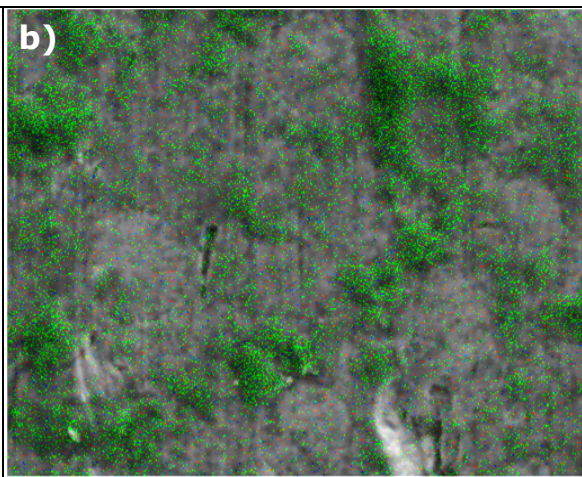
Wird eine Schicht durch kohäsive Abplatzungen immer dünner, bei hinreichend guter Haftfestigkeit, so werden ihre vorwiegend spröde brechenden Restbestandteile nach dem Schema in Abbildung 92 d) zertrümmert und wie bei der V13-Schicht in den Abbildungen 93 m) und n) zu sehen, in das weiche Substrat eingedrückt. Diese Vermischung von Schicht und Substrat ist wiederum die Ursache für die farblich abgehobenen Ringe in Abbildung 89.

Ein weiterer Erosionsmechanismus ist die Schichtdelamination, bei der sich große Teile der Schicht wie in Abbildung 92 e) oder einzelne Stängel wie in f) an der Grenzfläche zum Substrat lösen. Die Delamination tritt in den Abbildungen 93 c) – f), h) und k) auf. Die restlichen Stängelkristallite oder -verbunde, die sich nicht ablösen lassen, werden nach Abbildung 92 g) stark verformt und in das Substrat eingedrückt. Das weisen die REM-Aufnahmen in Abbildung 93 c) – g) und k) nach.

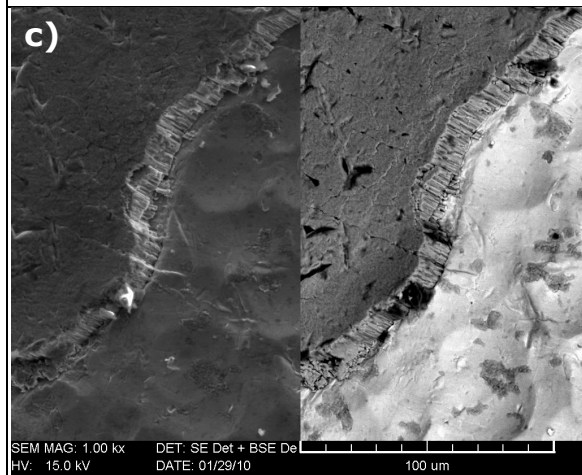




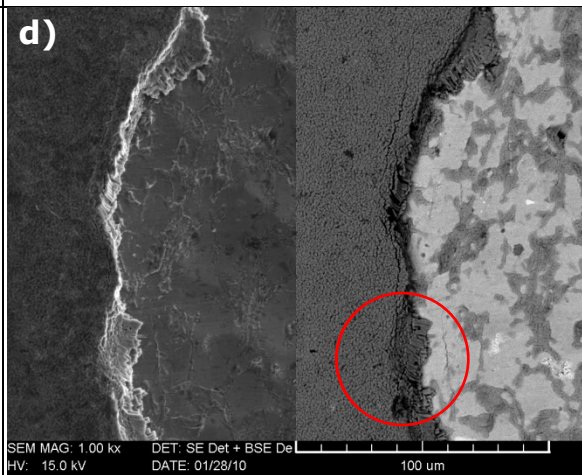
REM-Bild einer V8-Probe im Zentrum der Erosion; dunkle Bereiche sind eingedrückte Bruchstücke von Glaskugeln



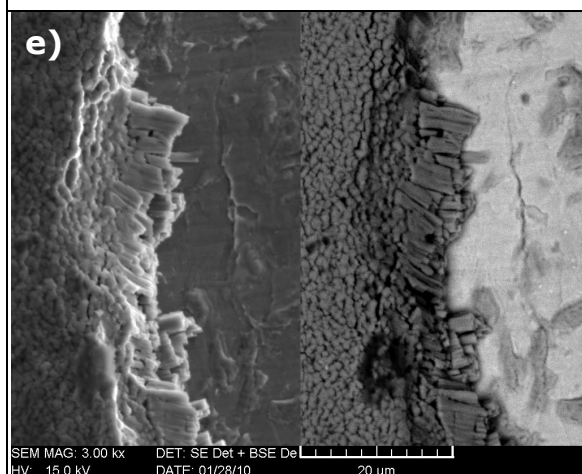
REM-Bild einer V8-Probe im Zentrum der Erosion mit Überlagerung von Silizium-EDX-Mapping (grün); Ursprung des Si ist Erosionsmittel



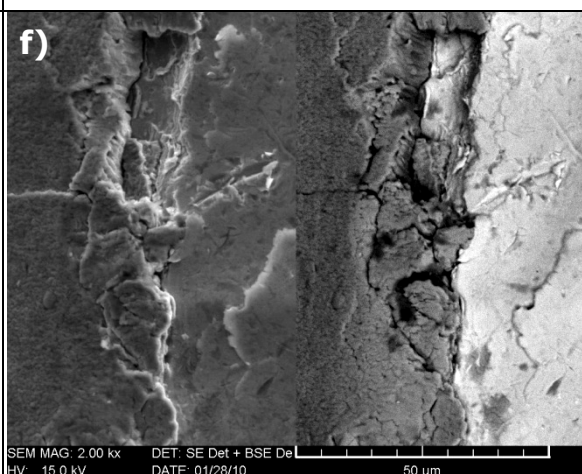
SE- und BSE-Bild einer V6-Probe an der Bruchkante der Schicht



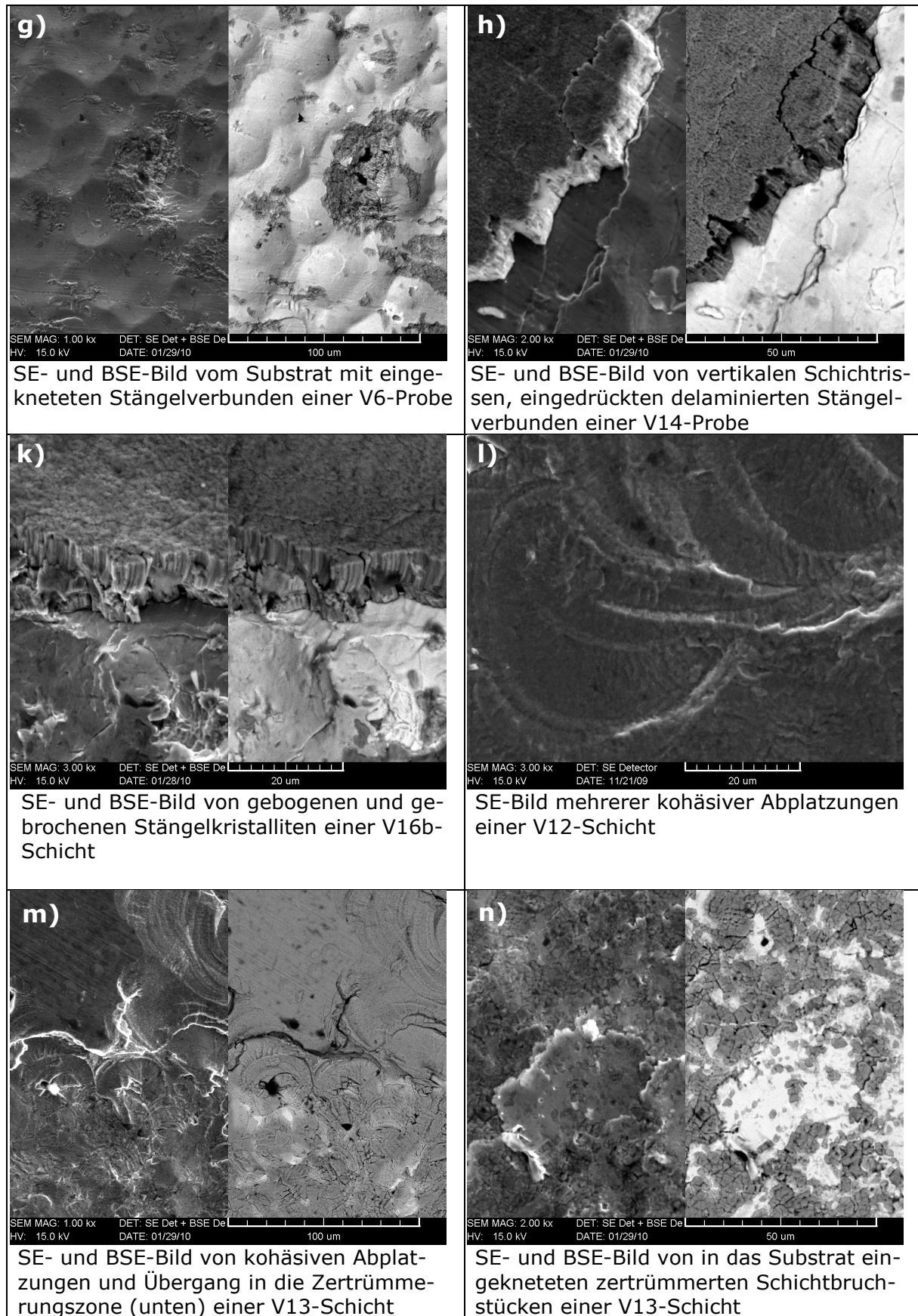
SE- und BSE-Bild einer V7-Probe an der Bruchkante der Schicht



SE- und BSE-Bild einer V7-Probe; Vergrößerung aus d)



SE- und BSE-Bild von eingedrückten Stängelgruppen einer V16b-Probe



**Abbildung 93:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen als Nachweis der Erosionsmechanismen

Ein häufig auftretender Erosionsmechanismus ist in Abbildung 92 h) schematisch zu sehen. Hier liegen gut miteinander verbundene Stängelkristallite vor, die eine ausreichende Haftfestigkeit zum Substrat haben und nicht sofort abplatzen. Trifft ein Partikel auf die Schicht, so werden durch die hohen Scherkräfte die äußeren Stängelverbindungen gelöst und ein ganzer Stängelverbund wird in das weiche Substrat hineingedrückt.

Die kinetische Energie des Partikels wird nicht in der Schicht oder an deren Grenzfläche zum Substrat abgebaut, sondern nach Übertragung auf das Substrat durch dessen plastische Verformung. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 93 f) und h) bestätigen dieses Verhalten.

Abschließend sind die Erosionsmechanismen für die Beschichtungen in Tabelle 7 mit Verknüpfungen zu schematischen Skizzen und charakteristischen Abbildungen, sowie den Beispielen aus der Literatur zusammengefasst. Im Allgemeinen treten die Erosionsmechanismen in Abhängigkeit von der Morphologie und Schichtporosität auf. Dabei kann man analog zu Abschnitt 4.2.1 auf S. 68 die Beschichtungen in zwei Gruppen einteilen:

- Schichten mit kolumnarem Aufbau und interkolumnarer Porosität (Gruppe b in Tabelle 3 auf S. 68, darin enthalten sind: V6, V7, V16a und V16b)
- Schichten mit globularer Morphologie nach Kristallisation aus der amorphen Phase (Gruppe a in Tabelle 3, darin enthalten sind: V5, V8, V11, V13 und V15) oder Schichten mit kolumnarer Struktur und sehr geringer Porosität (Gruppe c in Tabelle 3, darin enthalten sind: V10, V12 und V14)

Bei Partikelaufrall breiten sich in Schichten der Gruppe (1) senkrechte Risse interkolumnar bis zum Substrat aus. Dadurch wird ein Schichtbereich von der umliegenden Schicht getrennt, bleibt aber fest mit dem Substrat verbunden. Der Druck des aufprallenden Partikels verformt und verdichtet den gelösten Schichtbereich. Da das Substrat weicher ist als die Schicht absorbiert dieses auch einen Teil der Aufprallenergie, indem sich der gelöste Schichtbereich durch plastische Verformung in das Substrat eindrückt. Die dadurch verursachten Scherkräfte, die senkrecht zum Interface liegen, können zu Delamination der umgebenden Schicht führen. In unmittelbarer Umgebung des Schichteindrucks wölbt sich durch Extrusion das Substrat auf, was weiterhin förderlich für eine Delamination ist.

In der Inkubationsphase kann dieser Ablauf mehrfach wiederholt werden, bis sich das Substrat schließlich in Schichtnähe verfestigt und spröde reagiert. Dies führt zu Rissen parallel zum Interface, was den dritten Grund für die Delamination darstellt.

Schicht	charakteristische Abbildungen	Erosionsmechanismen	Beispiele aus Literatur
V5	92 c, 93 a, b 92 a, b, 93 l, m 92d, 93 n	Einbettung Erosionsmittel kohäsive Abplatzungen Schichteinknetung ins Substrat	[184] [184, 189, 190]
V6	92e, 93 c 92g, 93 g	komplette Delamination Schichteinknetung ins Substrat	[193, 194]
V7	93 e 92 c, e, f, h 92f, 93 e 92g, 93 d,e	starke Stängelverformung Schichtkompaktierung Delamination einzelner Stängel Schichteinknetung ins Substrat	[184, 190] [184] [193, 194]
V8	92 c, 93 a, b 92 a, b, 93 l, m 92d, 93 n	Einbettung Erosionsmittel kohäsive Abplatzungen Schichteinknetung ins Substrat	[184] [184, 189, 190]
V10	92 a, b, 93 l, m 92d, 93 n	kohäsive Abplatzungen Schichteinknetung ins Substrat	[184, 189, 190]
V11	92 a, b, 93 l, m 92d, 93 n	kohäsive Abplatzungen Schichteinknetung ins Substrat	[184, 189, 190]
V12	92 a, b, 93 l, m 92d, 93 n	kohäsive Abplatzungen Schichteinknetung ins Substrat	[184, 189, 190]
V13	92 a, b, 93 l, m 92d, 93 n	kohäsive Abplatzungen Schichteinknetung ins Substrat	[184, 189, 190]
V14	92e, 93 h	komplette Delamination	[193, 194]
V15	92 a, b, 93 l, m 92d, 93 n	kohäsive Abplatzungen Schichteinknetung ins Substrat	[184, 189, 190]
V16a	93 e 92 c, e, f, h 92g, h, 93 d, g	starke Stängelverformung Schichtkompaktierung Schichteinknetung ins Substrat	[184, 190] [184]
V16b	93 f, k 92 c, e, f, h 92e, 93 h 92g, h, 93 f, k	starke Stängelverformung Schichtkompaktierung Delamination Schichteinknetung ins Substrat	[184, 190] [184] [193, 194]

**Tabelle 7:** Übersicht der Beschichtungen mit zugehörigen Erosionsmechanismen, sowie charakteristischen Abbildungen und vergleichbare Beispiele der Literatur

Schichten der Gruppe (2) verhalten sich anders. Bei Partikelaufrall haben sie durch die fehlende Porosität kein Potential für Schichtverdichtung und können keine senkrechten Risse zum Substrat ausbilden. Somit besteht auch nicht die Möglichkeit gelöste Schichtbereiche zu entwickeln, die sich in das Substrat eindrücken. Daher wird die nichtelastische Aufprallenergie nahezu vollständig von der Schicht absorbiert. Als Konsequenz bilden sich mit steigendem Druck des aufprallenden Partikels in radialer Richtung um das Partikel an der Oberfläche Zugspannungen aus, die schließlich zu einem runden Riss um die Aufprallstelle führen. Diese Risse breiten sich interkristallin oder transkristallin dicht unter der Oberfläche aus und führen schließlich zu runden, dünnen, kohäsiven Abplatzungen. Vergleichbar ist das in etwa mit dem Erosionsverhalten von Modus 1 in [184]. Die Abplatzungen wiederholen sich mehrfach, bis die Restschicht so dünn ist, dass sie zertrümmert und in das Substrat eingeknetet wird.

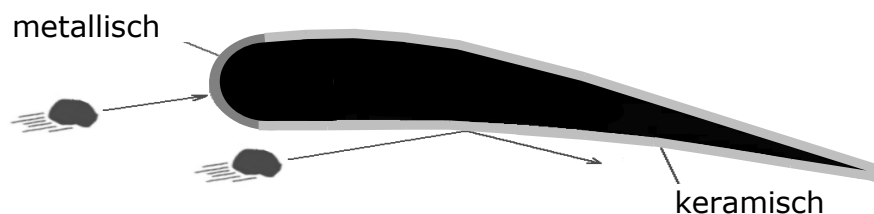


Interessant ist, dass sowohl Schichten der Gruppe (1), als auch Schichten der Gruppe (2) eine gute oder schlechte Erosionsbeständigkeit aufweisen können. Daher kann die bessere Schichtmorphologie nicht identifiziert werden. Die Ergebnisse in Abbildung 85 und 87 zeigten jedoch, dass eine nachträgliche Vakuumwärmebehandlung erheblich zur Erosionsbeständigkeit beitragen kann.

#### 4.3.5 Konzepte zum Erosionsschutz von Bauteilen

Möchte man eine geeignete Erosionsschutzschicht auf Verdichterschaufeln anwenden, müssen weitere Aspekte betrachtet werden. Aktuelle Studien belegen, dass die Erosionsbeständigkeit metallischer und keramischer Materialien vom Einfallswinkel der aufprallenden Partikel abhängig ist, wie in Abbildung 19 bereits dargestellt wurde [5, 180]. Demnach schützt eine metallische Schicht am besten bei einem senkrechten Auftreffwinkel der Partikel, während eine keramische Schicht bei einem flachen Auftreffwinkel ihren stärksten Schutz entfaltet.

Abbildung 94 zeigt am schematischen Beispiel einer Verdichterschaufel für ein Flugtriebwerk die typische Erosionsbeanspruchung durch Partikelaufrall. Aufgrund der Luftströmung haben die Partikel eine Vorzugsrichtung aus der sie auf die Bauteiloberfläche aufprallen. Während sie an der Druckseite (Schaufelunterseite in Abbildung 94) unter schrägem Einfallswinkel auf die Oberfläche treffen, wird die Schaufelvorderkante vorwiegend senkrecht getroffen. Entsprechend der oben beschriebenen Schutzwirkung ergibt sich damit die Anforderung, dass die Schaufelvorderkante idealerweise metallisches und die Druckseite keramisches Verhalten zeigen müsste, um einen optimalen Erosionsschutz zu gewährleisten. Da eine partielle Modifikation der Oberfläche (z.B. durch die Verwendung von Beschichtungen) nach dem beschriebenen Anforderungsprofil technisch sehr aufwendig ist, wurde in der Vergangenheit nach Kompromissen wie z.B. Multilagenschichten gesucht [170, 215, 238].

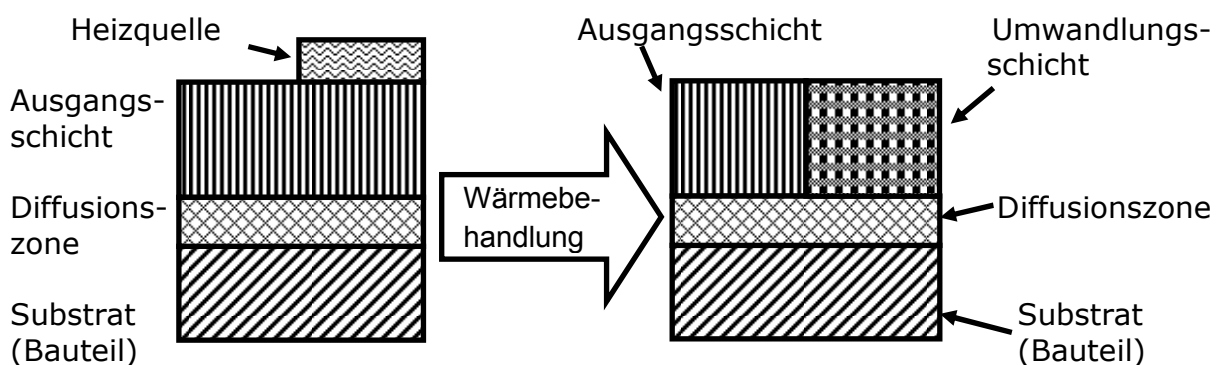


**Abbildung 94:** Erosionsschutzkonzept mit metallischem Charakter an der Eintrittskante (dunkelgrau) und keramischen Charakter an der Druckseite (Schaufelunterseite) auf einem schematischen Querschnitt einer Verdichterschaufel



Um das Erosionsschutzkonzept vollständig umzusetzen, müssen die metallischen und keramischen Eigenschaften getrennt voneinander auf einem Bauteil vorliegen. Dies kann mit dem HIPIMS-Modus während des Beschichtens über eine Separierung der chemischen Schichtelemente durch den BIAS erreicht werden und wird anschließend detailliert in Abschnitt 4.4.2 beschrieben.

Eine andere Methode, um Schichteigenschaften der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase auf einem Bauteil zu modifizieren, besteht in der gezielten örtlichen Wärmebehandlung. Dabei wandelt sich nach dem Schema in Abbildung 95 an den Stellen die Schicht um, wo die Heizquelle (z.B. Heizband, Laser, Elektronenstrahl) wirkt. Bei der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase geschieht dies innerhalb weniger Minuten und es entsteht Chromkarbid wie dies bereits in Abbildung 68 dargestellt wurde.



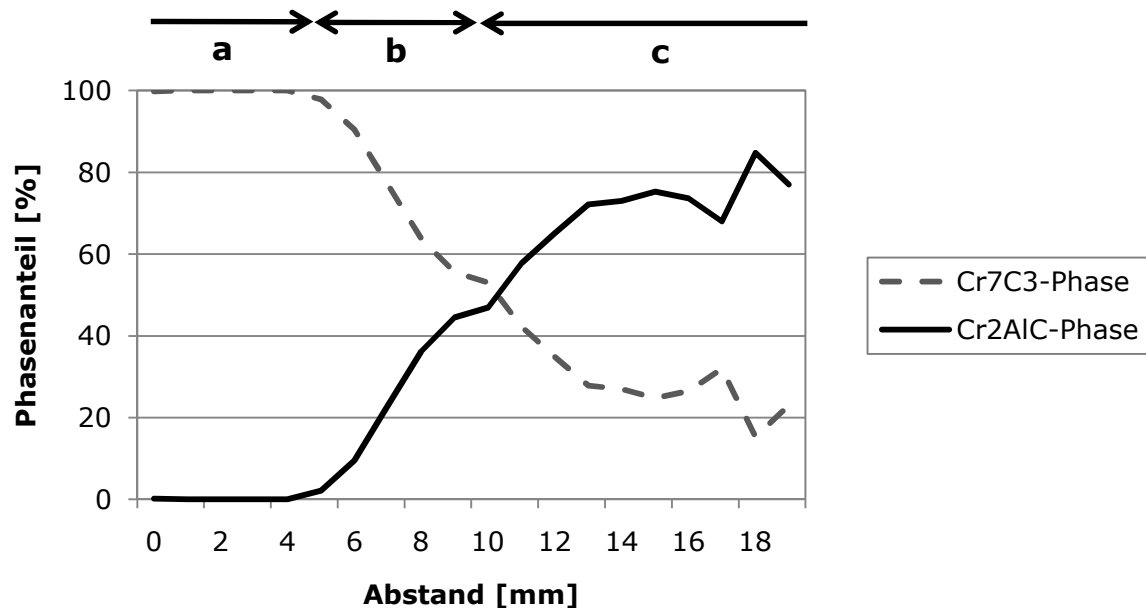
**Abbildung 95:** Prinzipskizze der örtlichen Modifizierung der Schichteigenschaften durch selektive Phasenumwandlung [239]

Die kurze Wärmebehandlungszeit, sowie die örtlich abgrenzbare Wärmeeinflusszone sind substratschonend, weil das Basismaterial eine geringere thermische Belastung erfährt als bei einer Ofenglühung des kompletten Bauteils. Abbildung 96 zeigt beispielhaft eine räumliche Verteilung der Phasenanteile.

Ausgehend von der einphasigen  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schicht wurde die Vakuumwärmebehandlung gezielt mit der Widerstandsheizung in Zone a (0 bis 5 mm Abstand) durchgeführt, wodurch die Schicht vollständig in die Hartstoffschicht  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  umgewandelt wurde. Zone b (5 bis 18 mm) zeigt, dass es möglich ist, durch einen Temperaturgradienten definierte Phasenanteile einzustellen. In Zone c liegt der überwiegende Anteil der Schicht als  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Phase vor.

Diese Verfahrensweise ermöglicht es, die MAX-Phase orts aufgelöst und in variablen Mengen keramisch zu verstärken oder sogar gänzlich in eine keramische Hartstoffschicht umzuwandeln. In weiteren Untersuchungen müssten die so erzeugten

Schichten hinsichtlich ihrer Eigenschaften geprüft und anschließend auf Bauteilen validiert werden.



**Abbildung 96:** räumliche Phasenverteilung nach örtlicher Wärmebehandlung

#### 4.4 Beschichtung von Demonstratoren mit komplexer Geometrie

Die vorangegangenen Ergebnisse haben durch ihre positiven Resultate die prinzipielle Herstellbarkeit der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase mit guten Eigenschaften auf Flachproben für fest definierte Beschichtungsparameter gezeigt. In diesem Abschnitt soll untersucht werden, ob es möglich ist, die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schicht auf eine anwendungsnahe, bauteilähnliche komplexe Geometrie abzuscheiden. Als relevante Anwendung der Schutzschicht wurden Triebwerksschaufeln eines Hochdruckverdichters gewählt.

Dafür wurde im Folgenden aus den Vorversuchen ein optimaler Parametersatz gewählt und an turbinenschaufelähnlichen Demonstratoren mit komplexer Geometrie getestet. Der Probenhalter in Abbildung 21 wurde mit Proben bestückt, die 60 mm lang und 18 mm breit waren und einen Abstand von 10 mm zueinander hatten. Neben der Geometrie konzentrierte sich die Untersuchung bei der Schichtherstellung auf die Variation von Druck und BIAS-Spannung. Dies soll die grundlegenden Tendenzen in Schichtdicken- und Konzentrationsverteilung in Abhängigkeit der beiden Parameter für fortführende Forschungsarbeiten darstellen.

In die nähere Auswahl der Beschichtungsparameter für das HIPIMS-Verfahren kommen eine hohe Temperatur von 500 °C, die Drücke 300 mPa und 900 mPa, sowie 60 V und 150 V für die BIAS-Spannung. Damit ergeben sich zwei Kombinationen,

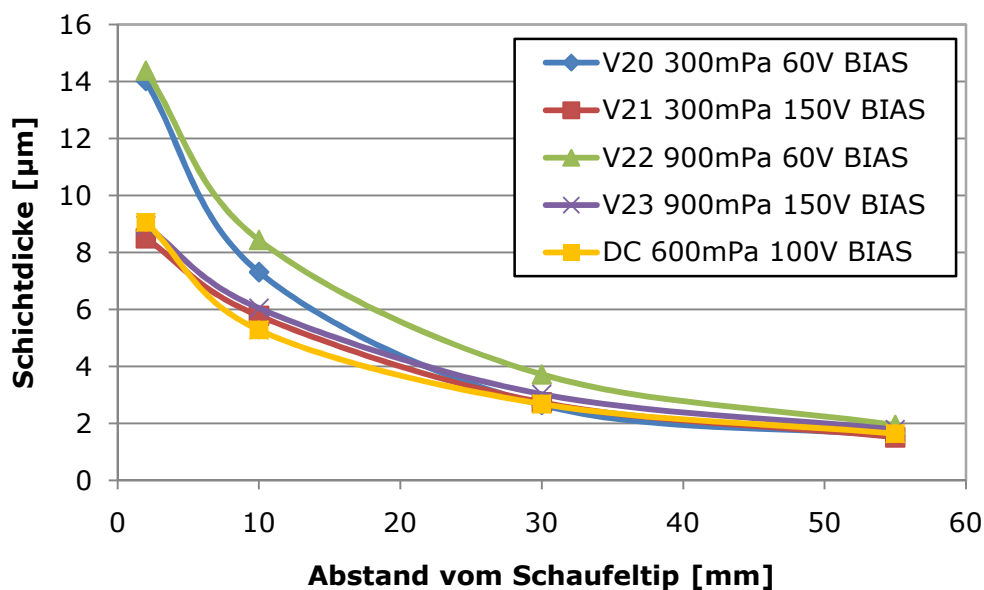
äquivalent zu den Versuchen V14 und V16b, sowie zwei weitere mit 150 V BIAS-Spannung, die den Einfluss der Tischspannung deutlich kontrastieren.

#### 4.4.1 Schichtdickenverteilungen auf Demonstratoren

Ein wesentliches Qualitätsmerkmal der Schicht auf einer komplexen Geometrie ist die Schichtdickenverteilung. Diese sollte möglichst gleichmäßig sein. Wäre die Schicht zu dick, gäbe es eine höhere Druckeigenspannung, die zu einer Schichtdelamination führen kann. Wäre die Schicht zu dünn, wäre ihre Schutzfunktion nicht mehr gewährleistet.

Die Schichtdickenverteilungen der vier HIPIMS-Kombinationen (V20 bis V23) und der DC-Vergleichsprobe in Abbildung 97 zeigen, dass an der Spitze der Demonstratorprobe (Schaufeltyp) die Schicht stets am dicksten ist. Mit zunehmendem Abstand vom Schaufeltyp, der mit einer stärkeren Abschattung korreliert, wird die Schicht deutlich dünner. Die beiden HIPIMS-Kombinationen mit einer BIAS-Spannung von 150 V verhalten sich hinsichtlich der Schichtdickenverteilung fast identisch zu der DC-Vergleichsprobe, während sich die HIPIMS-Proben mit einer BIAS-Spannung von -60 V schlechter in der Schichtdickenverteilung verhalten.

Eine mögliche Ursache neben Abschattungseffekten ist, dass durch kleine Beträge der BIAS-Spannung ein großer Anteil der Ionen direkt auf den von der Kathode nahe gelegenen Schaufeltyp, abgelenkt werden und dort kondensieren. Der Rücksputtereffekt ist dabei gering.

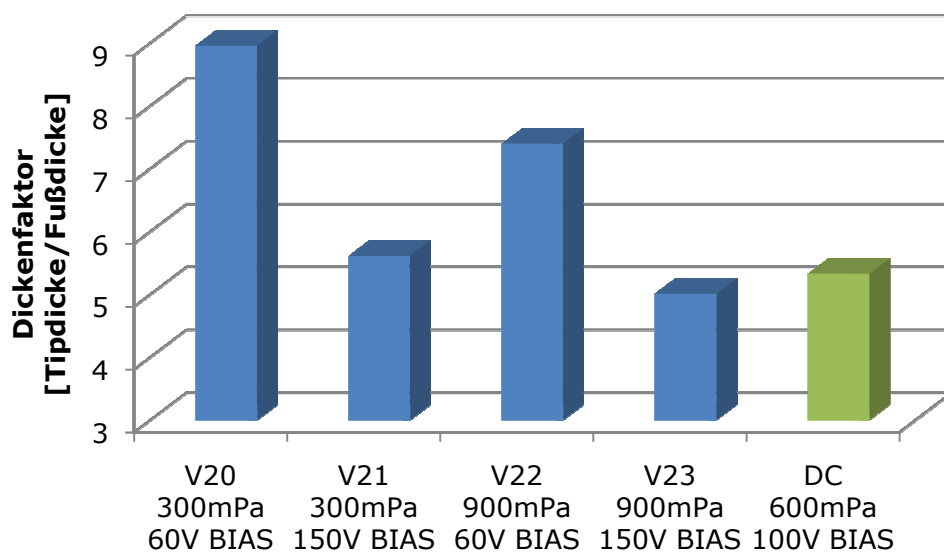


**Abbildung 97:** Schichtdickenverteilungen der vier HIPIMS-Kombinationen V20-V23 und einer DC-Vergleichsprobe

Setzt man die Schichtdicke im Abstand von 2 mm vom Schaufeltip mit der Schichtdicke des Schaufelfußes bei 55 mm ins Verhältnis, so erhält man den Dickenfaktor, der in Abbildung 98 für alle Kombinationen dargestellt ist. Er zeigt, dass sich eine hohe BIAS-Spannung von -150 V im HIPIMS-Modus für die Proben aus V21 und V23 positiv auf die gleichmäßige Verteilung der Schichtdicke auswirkt. Das liegt daran, dass durch eine höhere Konzentration von elektrischen Feldlinien an Kanten [94], wie beispielsweise am Schaufeltip, ein größerer Ionenfluss in diesen Bereichen vorliegt, der durch die höhere BIAS-Spannung die Ionen stärker auf die Probe beschleunigt, das somit an den Probenrändern stärker zum Wiederabspattern führt [240, 241].

Ein höherer Beschichtungsdruck wirkt sich ebenfalls homogenisierend auf die Schichtdickenverteilung aus, da die Ionen durch die kürzeren mittleren freien Weglängen stärker infolge des Compton-Effektes gestreut werden und sich somit besser verteilen.

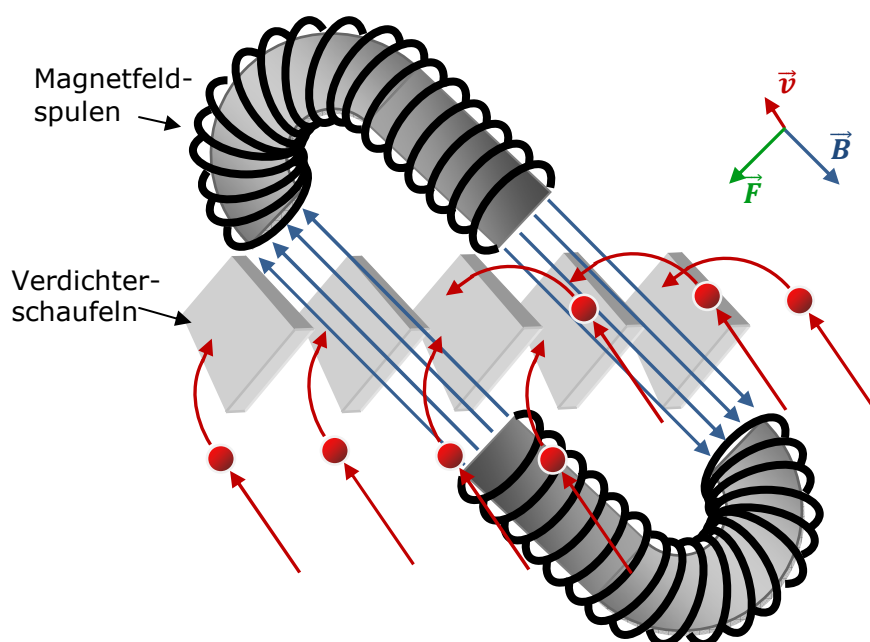
Im Vergleich zum HIPIMS-Verfahren liegen im DC-Verfahren weniger schichtbildende Ionen vor. Diese werden weniger stark als bei V20 und V22 auf den Schaufeltip abgelenkt. Einflussfaktoren auf die Schichtdickenverteilung sind hauptsächlich der Abschattungseffekt und das erneute Abspattern durch Argonionen an Kanten.



**Abbildung 98:** Dickenfaktor (=Tipdicke/Fußdicke der Demonstratorprobe) für alle vier HIPIMS-Beschichtungen und einer DC-Beschichtung als Referenz

In dem gewählten Parameterfeld hat die BIAS-Spannung den größeren Einfluss auf die Schichtdickenverteilung. Wird eine möglichst homogene Schichtdickenverteilung mit dem HIPIMS-Modus angestrebt, so sind eine hohe BIAS-Spannung und ein hoher Kammerdruck empfehlenswert. Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung der

Schichtdickenverteilung auf Verdichterschaufeln ist der Einsatz von magnetischen Feldern, wie Abbildung 99 als Beispiel zeigt.



**Abbildung 99:** schematische Darstellung für den Einsatz eines Magnetfeldes zur Ablenkung von Ionen bei der Beschichtung von Verdichterschaufeln. Dabei werden die Ionen durch die Lorentzkraft  $\vec{F}_L = q(\vec{v} \times \vec{B})$  in Abhängigkeit ihrer Ladung  $q$ , Betrag und Richtung ihrer Geschwindigkeit  $\vec{v}$ , sowie Betrag und Richtung der magnetischen Flussdichte  $\vec{B}$  abgelenkt. Sind die Feldlinien des homogenen magnetischen Feldes in Normalenrichtung zur Probenoberfläche ausgerichtet, so liegt die Ablenkrichtung parallel zur Probenoberfläche für Ionen, die sich in Richtung der Schaufelachse bewegen. Das bedeutet, dass die ungenutzten Ionen oberhalb und unterhalb der Verdichterschaufeln abschattungsfrei in die Zwischenräume gelenkt werden. Diese Überlegung sollte in zukünftigen Forschungsarbeiten experimentell überprüft werden.

#### 4.4.2 Verteilung der chemischen Zusammensetzung

Auf komplexen Geometrien treten durch die Abschattungen nicht nur große Abweichungen bei der Schichtdickenverteilung auf, sondern auch bei der Verteilung der chemischen Zusammensetzung können starke Inhomogenitäten entstehen. Besonders bei hohen Ionenteilen der schichtbildenden Elemente, unterschiedlichen atomaren Massen, sowie Masse/Ladungsverhältnissen und bei höheren BIAS-Spannungen

sind größere Abweichungen der chemischen Zusammensetzung auf komplexen Geometrien zu erwarten [130, 242].

Die Folge von unterschiedlichen chemischen Konzentrationen ist das Auftreten anderer Phasen, die meist andere Schichteigenschaften haben. Aus diesem Grund ist es notwendig, beim Skalieren von kleinen Testproben auf eine bauteilähnliche Geometrie die Konzentrationsverteilung auf dem Bauteil erneut zu überprüfen und die Beschichtungsparameter entsprechend anzupassen.

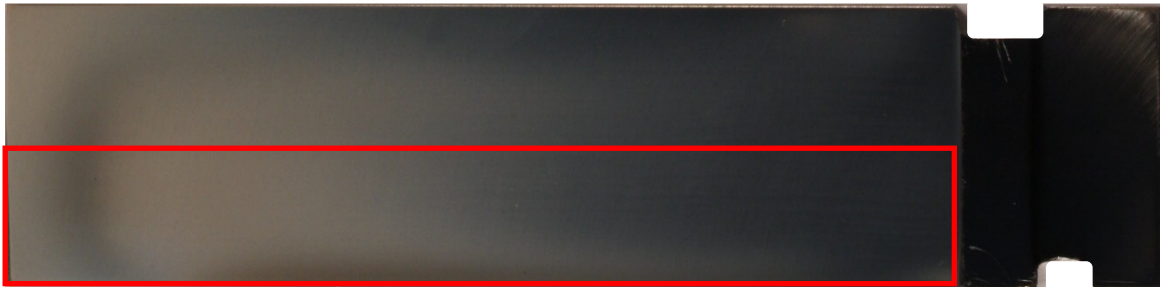
Abbildung 100 a) zeigt in der Aufsicht eine Demonstratorprobe, die im Versuch V20 beschichtet worden ist. Sie wurde mit dem Probenhalter aus Abbildung 21 auf S. 38 beschichtet. Links in Abbildung 100 a) befindet sich der Schaufeltip und rechts der Schaufelfuß, an dem die Probe während des Beschichtens eingespannt war. Anhand der Schattierungen kann man subjektiv eine gleichmäßigere Oberflächenrauigkeit feststellen im Vergleich zur Demonstratorprobe der V23-Beschichtung in Abbildung 101 a).

Der rote Rahmen in Abbildung a) markiert den Bereich, in dem die chemischen Elementanalysen durchgeführt wurden. Die exakten Messpositionen sind in den Konzentrationsdiagrammen b) bis d) durch ein „+“ gekennzeichnet. Die Umgebung der Messpunkte ist mit dem Computerprogramm „Xact 8.0“ inter- bzw. extrapoliert und dargestellt wurden. Die Farbverteilungen sind jeweils so gewählt wurden, dass grün der Zielkonzentration, blau einer zu geringen und rot einer zu hohen Konzentration entspricht.

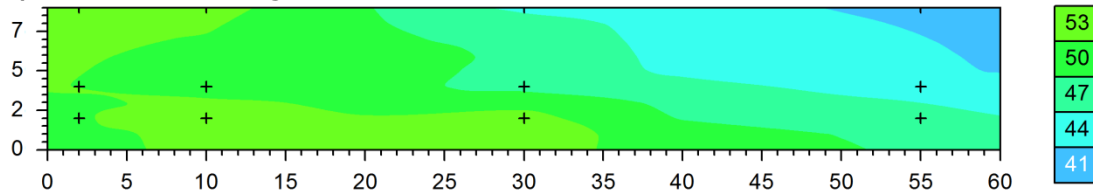
Die Konzentration des Chroms in Abbildung 100 a) ist im Bereich des Schaufeltips mit 53 At.-% etwas zu hoch, während sie am Schaufelfuß mit 41 At.-% zu niedrig liegt. Die Aluminiumverteilung in c) verhält sich umgekehrt dazu und befindet sich zwischen 15 und 30 At.-%. Der Kohlenstoff hat die geringste Schwankung und liegt zwischen 20 und 25 At.-%. Insgesamt liegt der größte Flächenanteil in Abbildung 100 b) bis d) im grünen Bereich, das in etwa der Zielkonzentration der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase entspricht.

Die größten Einflüsse auf die Verteilung der chemischen Elemente haben die Ionenanteile und das elektrische Feld, das wiederum von der BIAS-Spannung und der komplexen Geometrie beeinflusst wird. Der Abschattungseffekt, der maßgeblich für die Schichtdickenverteilung in Abschnitt 4.4.1 verantwortlich ist hat an der Änderung der Konzentrationsverteilung nur einen untergeordneten Anteil, weil er auf alle drei Elemente gleich wirkt.

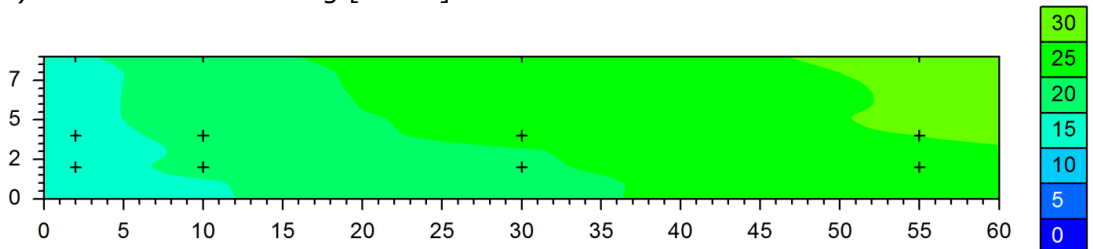
a) Foto:



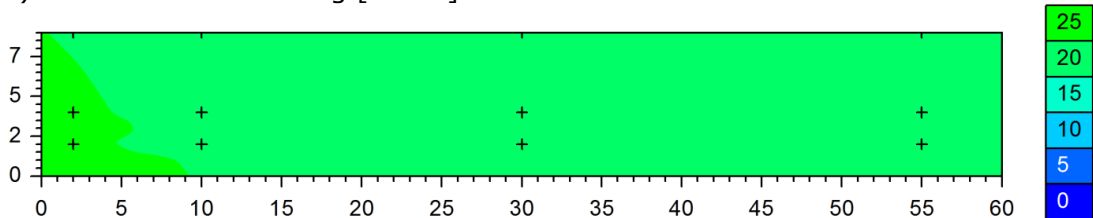
b) Chromverteilung [At.-%]:



c) Aluminiumverteilung [At.-%]:



d) Kohlenstoffverteilung [At.-%]:



**Abbildung 100:** Foto a) und chemische Elementverteilungen b) bis d) einer Demonstratorprobe mit V20 Beschichtung bei einem niedrigen Kammerdruck von 300 mPa und einer niedrigen BIAS-Spannung von -60 V

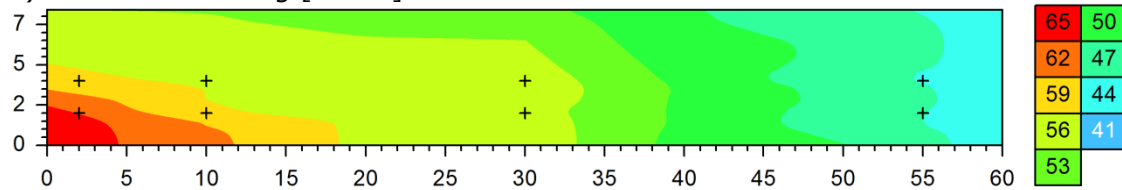
Die Ionenanteile aus Abbildung 42 auf S. 60 zeigten, dass generell deutlich mehr Chromionen in Bauteilnähe vorliegen als Aluminiumionen. Kohlenstoffionen haben mit weniger als 5 % den geringsten Ionenanteil im Plasma. Daher befinden sich vorwiegend neutrale Kohlenstoffatome im Plasma, die nicht durch das elektrische Feld abgelenkt werden können. Chrom- und Aluminiumionen die in Relation zum Kohlenstoff einen höheren Ionenanteil ausweisen, werden häufiger durch das elektrische Feld auf die Demonstratorprobe abgelenkt, wodurch im Bereich der Schaufelspitze bzw. an den Kanten mehr Teilchen angelagert werden. In [240] wurde der gleiche Kanteneffekt beobachtet, bei dem sich in Kantennähe eine höhere Schichtdi-

cke ausgebildet hat. Desweiteren wurde in [240] festgestellt, dass es eine starke Abhängigkeit der Konzentrationsverteilung auf einer spitzen Geometrie durch Kanten-  
effekte gibt. In der Nähe von Kanten liegt ein höherer Ionenfluss vor, der zwar einer-  
seits zu einer dickeren Schicht, aber andererseits auch zu stärkerem Rückspucken  
führt. Dabei wurde in [240] mehr Aluminium als Titan rückgesputtert. Da Chrom  
und Titan ähnlich sind, kann vermutet werden, dass Aluminium stärker als Chrom  
abgelöst wird und das nun ungebundene Aluminium erneut in kantenfernen Berei-  
chen auf der Oberfläche des Demonstrators kondensiert.

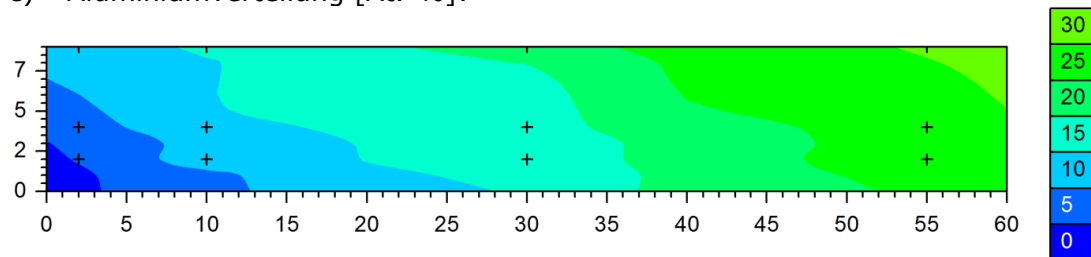
a) Foto



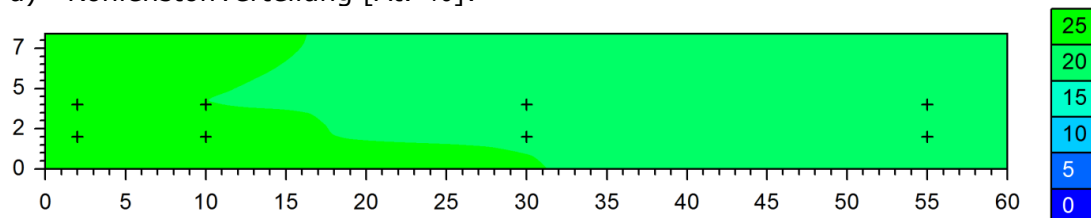
b) Chromverteilung [At.-%]:



c) Aluminiumverteilung [At.-%]:



d) Kohlenstoffverteilung [At.-%]:



**Abbildung 101:** Foto a) und chemische Elementverteilungen b) bis d) einer Demonstra-  
torprobe mit V23-Beschichtung bei einem hohen Kammerdruck von  
900 mPa und einer hohen BIAS-Spannung von -150 V



Somit entstände an den Kanten eine Erhöhung der Chromkonzentration bei verringerter Aluminiumkonzentration in der Schicht und in kantenfernen Bereichen eine Verringerung der Chromkonzentration und eine Erhöhung der Aluminiumkonzentration.

Der Kanteneffekt kann nach [241] durch eine hohe BIAS-Spannung verstärkt werden, was zu einer Erhöhung des Rücksputters führt. Dies kann durch die Ergebnisse der Demonstratorprobe aus der Beschichtung V23 in Abbildung 101 bestätigt werden. Hier erhöhte sich die BIAS-Spannung von -60 V auf -150 V. Das Foto in a) zeigt eine ungleichmäßige Schattierung. Die Konzentrationsverteilung von Chrom in b) hat einen deutlich größeren Gradienten als die V20-Probe. Die Chromkonzentration reicht dabei von 44 At.-% im Schaufelfuß bis 65 At.-% im Schaufeltip. Aluminium verhält sich wieder umgekehrt dazu und steigt von ca. 0 At.-% am Schaufeltip auf 30 At.-% am Schaufelfuß. Die Kohlenstoffkonzentration verhält sich wegen des geringen Ionenanteils genauso wie bei der V20-Probe und ist gleichmäßig zwischen 20 und 25 At.-% auf der Oberfläche verteilt.

Die Stöchiometrie am Schaufeltip entspricht in etwa der  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ -Phase, die zum Schaufelfuß hin durch die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase ersetzt wird.

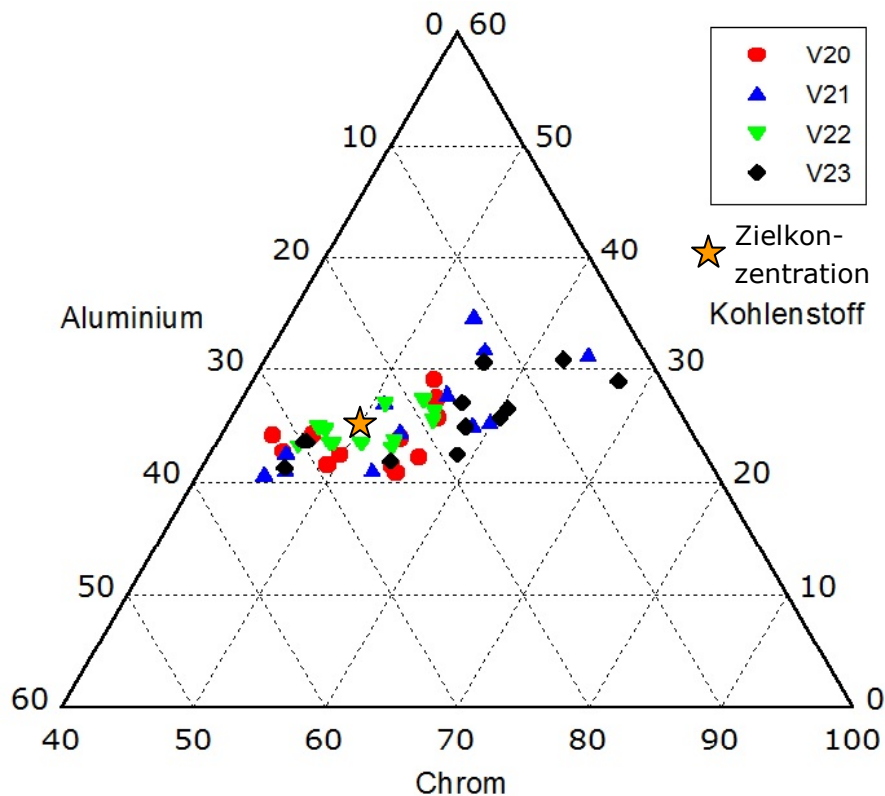
Abbildung 102 zeigt ein ternäres Konzentrationsdiagramm für die chemischen Elemente Chrom, Aluminium und Kohlenstoff. Darin sind alle EDX-Messpunkte aus Abbildung 100 (V20-Beschichtung) und Abbildung 101 (V23-Beschichtung), sowie für die Demonstratoren mit V21-Beschichtung und V22-Beschichtung farblich getrennt eingetragen. Der orangefarbene Stern markiert die stöchiometrische Zielkonzentration für die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase.

Alle Messwerte der Beschichtungen V20 (rot) und V22 (grün) liegen in näherer Umgebung der idealen stöchiometrischen Zusammensetzung von 50 At.-% Chrom, 25 At.-% Aluminium und 25 At.-% Kohlenstoff. Bei den Versuchen V21 (blau) und V23 (schwarz) schwankt die Aluminiumkonzentration sehr stark zwischen 4 und 35 At.-%, was größtenteils durch Chrom ausgeglichen wird, während der Kohlenstoff weniger stark schwankt.

Setzt man dieses Ergebnis in Bezug zu den Beschichtungsparametern Druck und BIAS-Spannung, so stellt man fest, dass der Kammerdruck keinen sichtbaren und die BIAS-Spannung einen sehr starken Einfluss auf die Elementverteilung ausüben.

Das bedeutet, dass die BIAS-Spannung den größten Einfluss auf die Konzentrationsverteilung hat, wobei ein niedriger Wert einer gleichmäßigen Elementverteilung und ein hoher Wert einer ungleichmäßigen Elementverteilung entsprechen.

Die Konsequenz daraus ist, dass entweder eine homogene Schichtdickenverteilung (siehe Abschnitt 4.4.1) mit einer inhomogenen Konzentrationsverteilung durch eine hohe BIAS-Spannung eingestellt werden kann oder eine homogene Konzentrationsverteilung mit einer inhomogenen Schichtdickenverteilung bei einer niedrigen BIAS-Spannung.



**Abbildung 102:** Ternäres Konzentrationsdiagramm mit EDX-Messungen an den schaufelähnlichen Demonstratoren V20 bis V23, alle Konzentrationsangaben sind in At.-%

Da sich eine gleichmäßige Schichtdickenverteilung und eine gleichmäßige Konzentrationsverteilung gegenseitig ausschließen, muss entweder ein Kompromiss zwischen beiden gefunden werden, oder die jeweilig eintretende graduelle Verteilung für die Anwendung vorteilhaft genutzt werden. So könnte man beispielsweise genau dort, wo mehr Schichtdicke von Vorteil ist, gezielt mehr Schichtdicke durch den Schichtdickengradient erzeugen. Das Gleiche gilt für den Konzentrationsgradient bei hohen BIAS-Spannungen. Diese Eigenschaft kann genutzt werden um sich eine Zone mit vorwiegend metallischem Charakter ( $\text{Cr}_2\text{AlC}$ ) und eine Zone mit keramischem Charakter ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) auszubilden. Das ist interessant für das Erosionsschutzkonzept aus Abbildung 94 auf S. 112.





## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase besitzt durch ihren strukturellen Aufbau eine Kombination von metallischen und keramischen Werkstoffeigenschaften. Dadurch hat sie eine geringe Dichte, hohe mechanische Moduli, gute elektrische und thermische Leitfähigkeiten, eine gute Thermoschockbeständigkeit und ein schadentolerantes Verhalten.

Der aktuelle Stand der Forschung bietet fast ausschließlich Ergebnisse zur gesinter-ten  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase. Daher hat sich die vorliegende Dissertation auf die Herstellung und Charakterisierung von  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schichtmaterialien mit dem konventionellen Magnetronspattern und dem HIPIMS-Verfahren konzentriert.

Eigene Voruntersuchungen zeigten eine generelle Herstellbarkeit der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Phase mittels Magnetronspattern bei Einhaltung der korrekten stöchiometrischen Zusammensetzung. Desweiteren wurde in Vorarbeiten eine sehr gute Erosionsbeständigkeit für  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schichten nach Wärmebehandlungen festgestellt. Basierend auf diesen Vorarbeiten wurde eine dieser Arbeit zugrundeliegende Versuchsmatrix erstellt. Sie berücksichtigt die Prozessparameter Druck, Temperatur und BIAS für das HIPIMS-Verfahren.

Für die Beschichtungen wurde die Beschichtungsanlage CC800/hppms der Ceme-Con AG mit der neusten Generation von HIPIMS-Leistungsversorgungen ausgestattet. Das verwendete  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Target wurde zusammen mit der Plansee AG entwickelt und erlaubt Beschichtungen mit homogener räumlicher Konzentrationsverteilung über das Targetalter. Das ermöglicht eine stationäre Beschichtung mit 16facher Abscheiderate im Vergleich zur Probenrotation und kurze Beschichtungszeiten für die etwa  $15\text{ }\mu\text{m}$  dicken Schichten. Der Sputterprozess läuft beim HIPIMS-Verfahren stabil und lichtbogenfrei mit einer maximalen Pulsleistung von  $0,91\text{ kW/cm}^2$ .

Pulsleistung, Spannung und Stromstärke werden bei dem Sputterverfahren mit einem digitalen Speicheroszilloskop bestimmt. Dabei zeigen sich mit steigendem Kammerdruck eine höhere Stromstärke, ein größerer Spannungsabbau und ein zeitigerer Puls. Das geschieht auf Grund der höheren Anzahl frei beweglicher Ladungsträger infolge des höheren Druckes. Eine steigende mittlere Leistung bewirkt bei konstanter Pulsfrequenz eine geringe Erhöhung der Spannung und eine starke Vergrößerung der Stromstärke.

Mit einem Quadrupol-Massenspektrometer werden neben den elektrischen Kennwerten auch die Art, Menge und Energieverteilung von Teilchen im Plasma be-

stimmt. Die Messungen zeigen, dass der Metallionenanteil von 8 % beim konventionellen Magnetronsputtern auf 70 % beim HIPIMS-Verfahren ansteigt. Bei Variation der Prozessparameter ändern sich die Ionenanteile nur geringfügig. Die Ionenenergieverteilungen im DC-Modus erreichen maximal 20 eV, während im HIPIMS-Modus Werte über 100 eV möglich sind. Mit steigendem Kammerdruck und größerem Targetabstand sinkt der Anteil hochenergetischer Ionen durch Kollisionen und Ladungsaustausch. Der Anteil thermalisierter Ionen steigt dabei an.

Die Versuche zeigen, dass die Schichtmorphologie in Abhängigkeit der Prozessparameter anpassbar ist. Bei Substrattemperaturen unterhalb von 400°C kann eine amorphe Struktur entstehen. Bei niedrigen Drücken und hohem BIAS entwickeln sich dichte, kristalline, kolumnare Schichten, während bei hohen Drücken und niedrigem BIAS kristalline Schichten mit interkolumnarer Porosität entstehen.

Eine weitere Möglichkeit ist die Kristallisation aus der amorphen Struktur, wobei sich ein porenfreies, feines, globulares Gefüge entwickelt. Das geschieht innerhalb weniger Minuten an Luft oder im Vakuum oberhalb einer Wärmebehandlungstemperatur von 560°. Bei einer Temperatur von 670°C und darüber entsteht eine Diffusionszone zwischen der Cr<sub>2</sub>AlC-Schicht und dem IN718-Substrat, die eine sehr gute Haftfestigkeit der Schicht bewirkt. Wärmebehandlungen oberhalb von 700°C führen zu Phasenumwandlungen von Cr<sub>2</sub>AlC in Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> und Cr<sub>2</sub>Al. Vakuumwärmebehandlungen bei 840°C, 870°C und 900°C verdampfen Aluminium wegen des hohen Dampfdruckes, wonach sich die verbleibenden Chrom- und Kohlenstoffanteile der Schicht in das stöchiometrisch nahe gelegene Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> umwandeln.

Die röntgenographische Eigenspannungsuntersuchung zeigt, dass durch den Einsatz des HIPIMS-Verfahrens die Druckeigenspannungen in den Schichten deutlich ansteigen, insbesondere bei höheren BIAS-Spannungen.

Die Texturbestimmungen ergaben, dass sich die Beschichtungen in eine Gruppe mit starker (1 1 0)-Textur und in eine Gruppe mit schwacher (1 1 0)-Textur einteilen lassen. Die starke Textur entsteht dabei bevorzugt bei kolumnaren Schichten und die schwache (1 1 0)-Textur bei nachträglich kristallisierten Schichten aus der amorphen Phase.

Ein wesentliches Qualitätsmerkmal von Schichten ist ihre Haftfestigkeit. Bei gesputterten Cr<sub>2</sub>AlC-Schichten wird sie durch eine Ionenätzvorbehandlung mit Chromionen verstärkt. Dabei steigt die Haftfestigkeit mit der Höhe der Pulsleistung des Ionenätzens aufgrund des höheren Ionenanteils des Chroms. Weitere Verbesserungen der Haftfestigkeit können durch niedrige BIAS-Spannungen und hohen

Kammerdruck während des Beschichtens oder eine nachträgliche Wärmebehandlung erzielt werden. Durch die nachträgliche Wärmebehandlung entsteht eine Diffusionszone zwischen Schicht und Substrat, die die Haftfestigkeit verbessert. Sie eignet sich damit bestens als Haftvermittlerschicht.

Im Vergleich zu gesinterten  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Bulkmaterialien zeigen die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schichten ein deutlich verbessertes Verschleißverhalten bei Reibverschleiß. Der Reibkoeffizient  $\mu_r$  kann durch eine Wärmenachbehandlung reduziert werden.

Eine mögliche Anwendung der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schichten ist aufgrund ihrer sehr guten mechanischen Eigenschaften der Einsatz als Erosionsschutzschicht. Zur Bestimmung des Erosionsverhaltens wurde ein Erosionsprüfstand mit konstanten und reproduzierbaren Partikelgeschwindigkeiten und Partikelförderraten entwickelt. Die Erosionsergebnisse zeigen, dass die korrekte Wärmebehandlung der Schichten sehr wichtig für eine hohe Erosionsbeständigkeit ist. Die Messungen ergeben, dass eine Wärmebehandlung bei Temperaturen oberhalb von  $700^\circ\text{C}$  für mindestens 60 Minuten in einem Vakuumofen stattfinden muss.

Zusätzlich besteht die Möglichkeit, die  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -Schicht mit einer örtlich begrenzten Vakuumwärmebehandlung anteilig in eine  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ -Hartstoffschicht umzuwandeln. Dadurch steigt der Anteil der keramischen Schichteigenschaften an und bietet besonders bei flachen Aufprallwinkeln im Erosionstest einen verbesserten Schutz gegen Materialabtrag durch Erosionsverschleiß.

Der letzte Abschnitt der Arbeit behandelt die Möglichkeit, die entwickelten Schichten auf Bauteile mit komplexer Geometrie aufzubringen. Dabei werden die hohen Metallionenanteile des HIPIMS-Verfahrens, sowie die BIAS-Spannung und der Kammerdruck genutzt, um die Schichtdicken- und Konzentrationsverteilungen anzupassen. Die Ergebnisse zeigen, dass sich hohe Kammerdrücke und hohe BIAS-Spannungen dazu eignen, eine homogenere Schichtdickenverteilung einzustellen. Bei hohen BIAS-Spannungen geschieht das über das Ionenätzen von kantennahen Bereichen, in denen vorwiegend Aluminium aus der Schicht herausgelöst wird. Dadurch entsteht eine starke Konzentrationsinhomogenität an Kantenbereichen. Daraus ergibt sich, dass durch die verwendeten Beschichtungsparameter entweder eine Schicht mit guter Konzentrationsverteilung oder guter Schichtdickenverteilung hergestellt werden kann.

Die Anwendung der  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phase als Beschichtungsmaterial ist vielversprechend. Die Eigenschaften heben sich stark von aktuellen Schichtsystemen ab und erschließen einen neuen Eigenschaftsbereich der Schichtentwicklung zur Nutzung in

bereits vorhandenen und neuen Anwendungen. Zu diesen Anwendungen zählen Schichten mit hoher Verschleißbeständigkeit, hoher Schadentoleranz, guter Leitfähigkeit und sehr guter Haftfestigkeit.

Zukünftige Forschungsaufgaben bestehen in der Untersuchung weiterer Substratmaterialien, der Untersuchung und Optimierung der Diffusionszone durch Wärmebehandlung und die Weiterentwicklung von definierten, örtlichen Phasenumwandlungen. Ein weiteres Forschungspotential liegt in der gezielteren Steuerung der hohen Metallionengehalte im HIPIMS-Verfahren durch verbesserte elektrische und magnetische Felder.







## 6 Literaturverzeichnis

1. Brady, M.P., P.F. Tortorelli, K.L. More, E.A. Payzant, B.L. Armstrong, et al., *Coating and near-surface modification design strategies for protective and functional surfaces*. Materials and Corrosion, 2005. **56**(11): p. 748-755.
2. Spitsberg, I. and K. More, *Effect of thermally grown oxide (TGO) microstructure on the durability of TBCs with PtNiAl diffusion bond coats*. Materials Science and Engineering A, 2006. **417**(1-2): p. 322-333.
3. Nicholls, J.R., M.J. Deakin, and D.S. Rickerby, *A comparison between the erosion behaviour of thermal spray and electron beam physical vapour deposition thermal barrier coatings*. Wear, 1999. **233-235**: p. 352-361.
4. Ohring, M., *Materials Science of Thin Films*. Second Edition ed. 2002, Hoboken, New Jersey: Academic Press.
5. Hamed, A., W. Tabakoff, and R. Wenglarz, *Erosion and deposition in turbomachinery*. Journal of Propulsion and Power, 2006. **22**(2): p. 350-360.
6. Walter, C., D.P. Sigumonrong, T. El-Raghy, and J.M. Schneider, *Towards large area deposition of Cr<sub>2</sub>AlC on steel*. Thin Solid Films, 2006. **515**(2 SPEC. ISS.): p. 389-393.
7. Shtansky, D.V., P.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.N. Sheveyko, B.N. Mavrin, C. Rojas, et al., *Comparative investigation of TiAlC(N), TiCrAlC(N), and CrAlC(N) coatings deposited by sputtering of MA[HA]-phase Ti<sub>2</sub> - [kh]Cr[kh]AlC targets*. Surface and Coatings Technology, 2009. **203**(23): p. 3595-3609.
8. Magnuson, M., J.P. Palmquist, M. Mattesini, S. Li, R. Ahuja, et al., *Electronic structure investigation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, and Ti<sub>3</sub>GeC<sub>2</sub> by soft x-ray emission spectroscopy*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2005. **72**(24): p. 1-9.
9. Högberg, H., L. Hultman, J. Emmerlich, T. Joelsson, P. Eklund, et al., *Growth and characterization of MAX-phase thin films*. Surface and Coatings Technology, 2005. **193**(1-3 SPEC. ISS.): p. 6-10.
10. Eklund, P., *Multifunctional nanostructured Ti-Si-C thin films*. Vol. Dissertation No. 1087. 2007, Linköping: UniTryck.
11. Mockute, A., *Characterization of Oxygen-rich Ti<sub>2</sub>AlC Thin Films*, in *Department of Physics, Chemistry and Biology, IFM*. 2008, Linköpings universitet: Linköping.
12. Tian, W., P. Wang, Y. Kan, and G. Zhang, *Oxidation behavior of Cr<sub>2</sub>AlC ceramics at 1,100 and 1,250 °C*. Journal of Materials Science, 2008: p. 1-7.
13. Lee, D.B., T.D. Nguyen, J.H. Han, and S.W. Park, *Oxidation of Cr<sub>2</sub>AlC at 1300 °C in air*. Corrosion Science, 2007. **49**(10): p. 3926-3934.
14. Lee, D.B. and S.W. Park, *Oxidation of Cr<sub>2</sub>AlC between 900 and 1200 °C in air*. Oxidation of Metals, 2007. **68**(5-6): p. 211-222.
15. Gupta, S., D. Filimonov, V. Zaitsev, T. Palanisamy, and M.W. Barsoum, *Ambient and 550 °C tribological behavior of select MAX phases against Ni-based superalloys*. Wear, 2008. **264**(3-4): p. 270-278.
16. Anders, A., *A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching*. Thin Solid Films, 2010. **518**(15): p. 4087-4090.
17. Ehiasarian, A.P., J.G. Wen, and I. Petrov, *Interface microstructure engineering by high power impulse magnetron sputtering for the enhancement of adhesion*. Journal of Applied Physics, 2007. **101**(5).
18. Alami, J., P.O.A. Persson, D. Music, J.T. Gudmundsson, J. Bohlmark, et al., *Ion-assisted physical vapor deposition for enhanced film properties on nonflat surfaces*. Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, 2005. **23**(2): p. 278-280.
19. Vyas, A., K.Y. Li, and Y.G. Shen, *Influence of deposition conditions on mechanical and tribological properties of nanostructured TiN/CNx multilayer films*. Surface and Coatings Technology, 2009. **203**(8): p. 967-975.

20. Lin, J., J.J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, and W.D. Sproul, *Nano-structured CrN/AlN multilayer coatings synthesized by pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, 2009. **204**(6-7): p. 936-940.
21. Yashar, P.C. and W.D. Sproul, *Nanometer scale multilayered hard coatings*. Vacuum, 1999. **55**(3-4): p. 179-190.
22. Gauthier-Brunet, V., T. Cabioc'h, P. Chartier, M. Jaouen, and S. Dubois, *Reaction synthesis of layered ternary  $Ti_2AlC$  ceramic*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(1): p. 187-194.
23. Barsoum, M.W. and T. ElRaghy, *Synthesis and characterization of a remarkable ceramic:  $Ti_3SiC_2$* . Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(7): p. 1953-1956.
24. Barsoum, M.W., T. El-Raghy, C.J. Rawn, W.D. Porter, H. Wang, et al., *Thermal properties of  $Ti_3SiC_2$* . Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1999. **60**(4): p. 429-439.
25. Barsoum, M.W., T. El-Raghy, and L.U.J.T. Ogbuji, *Oxidation of  $Ti_3SiC_2$  in air*. Journal of the Electrochemical Society, 1997. **144**(7): p. 2508-2516.
26. Zhou, Y. and Z. Sun, *Microstructure and mechanism of damage tolerance for  $Ti_3SiC_2$  bulk ceramics*. Materials Research Innovations, 1999. **2**(6): p. 360-363.
27. Barsoum, M.W., *The  $M(N+1)AX(N)$  phases: A new class of solids; Thermodynamically stable nanolaminates*. Progress in Solid State Chemistry, 2000. **28**(1-4): p. 201-281.
28. Tian, W., P. Wang, G. Zhang, Y. Kan, Y. Li, et al., *Synthesis and thermal and electrical properties of bulk  $Cr_2AlC$* . Scripta Materialia, 2006. **54**(5): p. 841-846.
29. Wang, Q.M., A. Flores Renteria, O. Schroeter, R. Mykhaylonka, C. Leyens, et al., *Fabrication and oxidation behavior of  $Cr_2AlC$  coating on Ti6242 alloy*. Surface and Coatings Technology, 2010. **204**(15): p. 2343-2352.
30. Mertens, R., Z. Sun, D. Music, and J.M. Schneider, *Effect of the composition on the structure of Cr-Al-C investigated by combinatorial thin film synthesis and ab initio calculations*. Advanced Engineering Materials, 2004. **6**(11): p. 903-907.
31. Wang, Q.M., R. Mykhaylonka, A. Flores Renteria, J.L. Zhang, C. Leyens, et al., *Improving the high-temperature oxidation resistance of a [beta]-[gamma] TiAl alloy by a  $Cr_2AlC$  coating*. Corrosion Science, 2010. **52**(11): p. 3793-3802.
32. Jeitschko, W., H. Nowotny, and F. Benesovsky,  *$Ti_2AlN$ , eine stickstoffhaltige H-Phase*. Monatshefte für Chemie, 1963. **94**(6): p. 1198-1200.
33. Jeitschko, W. and H. Nowotny, *Die Kristallstruktur von  $Ti_3SiC_2$ -ein neuer Komplexcarbidge-Typ*. Monatshefte für Chemie, 1967. **98**(2): p. 329-337.
34. Jeitschko, W., H. Nowotny, and F. Benesovsky, *Die H-Phasen:  $Ti_2CdC$ ,  $Ti_2GaC$ ,  $Ti_2AlN$ ,  $Ti_2InN$ ,  $Zr_2InN$  und  $Nb_2GaC$* . Monatshefte für Chemie, 1964. **95**(1): p. 178-179.
35. Schneider, J.M., Z. Sun, R. Mertens, F. Uestel, and R. Ahuja, *Ab initio calculations and experimental determination of the structure of  $Cr_2AlC$* . Solid State Communications, 2004. **130**(7): p. 445-449.
36. Jeitschko, W., H. Nowotny, and F. Benesovsky, *Kohlenstoffhaltige ternäre Verbindungen (H-Phase)*. Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly, 1963. **94**(4): p. 672-676.
37. Tian, W., Z. Sun, Y. Du, and H. Hashimoto, *Synthesis reactions of  $Cr_2AlC$  from  $Cr-Al_4C_3$ -C by pulse discharge sintering*. Materials Letters, 2008. **62**(23): p. 3852-3855.
38. Nickl, J.J., K.K. Schweitzer, and P. Luxenberg, *Gasphasenabscheidung im system Ti-Si-C*. Journal of the Less Common Metals, 1972. **26**(3): p. 335-353.
39. Tian, W.B., P.L. Wang, Y.M. Kan, G.J. Zhang, Y.X. Li, et al., *Phase formation sequence of  $Cr_2AlC$  ceramics starting from Cr-Al-C powders*. Materials Science and Engineering A, 2007. **443**(1-2): p. 229-234.

40. Palmquist, J.P., U. Jansson, T. Seppänen, P.O.A. Persson, J. Birch, et al., *Magnetron sputtered epitaxial single-phase  $Ti_3SiC_2$  thin films*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(5): p. 835.
41. Barsoum, M.W., M. Ali, and T. El-Raghy, *Processing and characterization of  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_2AlN$ , and  $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$* . Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2000. **31**(7): p. 1857-1865.
42. Zhou, Y.C. and X.H. Wang, *Deformation of polycrystalline  $Ti_2AlC$  under compression*. Materials Research Innovations, 2001. **5**(2): p. 87-93.
43. Barsoum, M.W., I. Salama, T. El-Raghy, J. Golczewski, W.D. Porter, et al., *Thermal and electrical properties of  $Nb_2AlC$ ,  $(Ti, Nb)_2AlC$  and  $Ti_2AlC$* . Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2002. **33**(9): p. 2775-2779.
44. Tian, W., K. Vanmeensel, P. Wang, G. Zhang, Y. Li, et al., *Synthesis and characterization of  $Cr_2AlC$  ceramics prepared by spark plasma sintering*. Materials Letters, 2007. **61**(22): p. 4442-4445.
45. Tian, W.B., P.L. Wang, Y.M. Kan, and G.J. Zhang,  *$Cr_2AlC$  powders prepared by molten salt method*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **461**(1-2).
46. Walter, C., *Simulation of Diffusion Processes in Turbine Blades and Large Area Deposition of MAX Phase Thin Films with PVD*, in Materials Chemistry. 2005, RWTH Aachen: Aachen.
47. Tian, W., P. Wang, G. Zhang, Y. Kan, Y. Li, et al., *Effect of composition and processing on phase assembly and mechanical property of  $Cr_2AlC$  ceramics*. Materials Science and Engineering A, 2007. **454-455**: p. 132-138.
48. Tian, W.B., P.L. Wang, G.J. Zhang, Y.M. Kan, and Y.X. Li, *Mechanical properties of  $Cr_2AlC$  ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(5): p. 1663-1666.
49. Tian, W., Z. Sun, Y. Du, and H. Hashimoto, *Mechanical properties of pulse discharge sintered  $Cr_2AlC$  at 25-1000 °C*. Materials Letters, 2009. **63**(8): p. 670-672.
50. Lin, Z., Y. Zhou, M. Li, and J. Wang, *In-situ hot pressing/solid-liquid reaction synthesis of bulk  $Cr_2AlC$* . International Journal of Materials Research, 2005. **96**(3): p. 291.
51. Gupta, S., D. Filimonov, T. Palanisamy, and M.W. Barsoum, *Tribological behavior of select MAX phases against  $Al_2O_3$  at elevated temperatures*. Wear, 2008. **265**(3-4): p. 560-565.
52. Archana, M.S., N. Hebalkar, K. Radha, and J. Joardar, *Phase formation during mechanically activated annealing of nanocrystalline Cr-60at.%Al*. Journal of Alloys and Compounds. **501**(1): p. 18-24.
53. Kim, C., S.I. Hwang, J. Ha, S. Kang, and D. Cheong, *Synthesis of a  $Cr_2AlC$  -  $Ti_2AlC$  ternary carbide*. Journal of Ceramic Processing Research, 2010. **11**(1): p. 82.
54. Lee, D.B. and T.D. Nguyen, *Cyclic oxidation of  $Cr_2AlC$  between 1000 and 1300 °C in air*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **464**(1-2): p. 434-439.
55. Lin, Z.J., M.S. Li, J.Y. Wang, and Y.C. Zhou, *High-temperature oxidation and hot corrosion of  $Cr_2AlC$* . Acta Materialia, 2007. **55**(18): p. 6182-6191.
56. Filimonov, D., S. Gupta, T. Palanisamy, and M.W. Barsoum, *Effect of applied load and surface roughness on the tribological properties of Ni-based superalloys versus  $Ta_2AlC/Ag$  or  $Cr_2AlC/Ag$  composites*. Tribology Letters, 2009. **33**(1): p. 9-20.
57. Gupta, S., D. Filimonov, V. Zaitsev, T. Palanisamy, T. El-Raghy, et al., *Study of tribofilms formed during dry sliding of  $Ta_2AlC/Ag$  or  $Cr_2AlC/Ag$  composites against Ni-based superalloys and  $Al_2O_3$* . Wear, 2009. **267**(9-10): p. 1490-1500.
58. Gupta, S., D. Filimonov, T. Palanisamy, T. El-Raghy, and M.W. Barsoum,  *$Ta_2AlC$  and  $Cr_2AlC$  Ag-based composites-New solid lubricant materials for use over a wide temperature range against Ni-based superalloys and alumina*. Wear, 2007. **262**(11-12): p. 1479-1489.

59. Tian, W., Z. Sun, H. Hashimoto, and Y. Du, *Compressive deformation behavior of ternary compound Cr<sub>2</sub>AlC*. Journal of Materials Science, 2008: p. 1-6.
60. Music, D., Z. Sun, A.A. Voevodin, and J.M. Schneider, *Electronic structure and shearing in nanolaminated ternary carbides*. Solid State Communications, 2006. **139**(4): p. 139-143.
61. Reiffenstein, E., H. Nowotny, and F. Benesovsky, *Strukturchemische und magnetochemische Untersuchungen an Komplexcarbiden*. Monatshefte für Chemie, 1966. **97**(5): p. 1428-1436.
62. Richter, A., *Synthese und Charakterisierung von lichtbogenverdampften Cr-Al-C-Schichten*, in *Fachbereich Physikalische Technik*. 2008, Westsächsische Hochschule Zwickau (FH): Zwickau. p. 64.
63. Schneider, J.M., D.P. Sigumonrong, D. Music, C. Walter, J. Emmerlich, et al., *Elastic properties of Cr<sub>2</sub>AlC thin films probed by nanoindentation and ab initio molecular dynamics*. Scripta Materialia, 2007. **57**(12): p. 1137-1140.
64. Lin, Z., M. Zhuo, Y. Zhou, M. Li, and J. Wang, *Atomic scale characterization of layered ternary Cr<sub>2</sub>AlC ceramic*. Journal of Applied Physics, 2006. **99**(7).
65. Sun, Z., D. Music, R. Ahuja, S. Li, and J.M. Schneider, *Bonding and classification of nanolayered ternary carbides*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2004. **70**(9).
66. Nowotny, H., P. Rogl, and J.C. Schuster, *Structural Chemistry of Complex Carbides and Related Compounds*. Journal of Solid State Chemistry, 1982. **44**(1): p. 126-133.
67. Gottstein, G., *Physikalische Grundlagen der Metallkunde*. 3. Auflage ed. 2007, Berlin Heidelberg New York: Springer.
68. Schuster, J.C., H. Nowotny, and C. Vaccaro, *The ternary systems: CrAlC, VAlC, and TiAlC and the behavior of H-phases (M<sub>2</sub>AlC)*. Journal of Solid State Chemistry, 1980. **32**(2): p. 213-219.
69. Sun, Z., S. Li, R. Ahuja, and J.M. Schneider, *Calculated elastic properties of M<sub>2</sub>AlC (M = Ti, V, Cr, Nb and Ta)*. Solid State Communications, 2004. **129**(9): p. 589-592.
70. Yu, W., S. Li, and W.G. Sloof, *Microstructure and mechanical properties of a Cr<sub>2</sub>Al(Si)C solid solution*. Materials Science and Engineering: A. **527**(21-22): p. 5997-6001.
71. Hettinger, J.D., S.E. Lofland, P. Finkel, T. Meehan, J. Palma, et al., *Electrical transport, thermal transport, and elastic properties of M<sub>2</sub>AlC (M=Ti, Cr, Nb, and V)*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2005. **72**(11): p. 1-6.
72. El-Raghy, T., M.W. Barsoum, A. Zavaliangos, and S.R. Kalidindi, *Processing and mechanical properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>: II, effect of grain size and deformation temperature*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(10): p. 2855-2860.
73. Wadee, M.A. and R. Edmunds, *Kink band propagation in layered structures*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2005. **53**(9): p. 2017-2035.
74. Barsoum, M.W., A. Murugaiah, S.R. Kalidindi, T. Zhen, and Y. Gogotsi, *Kink bands, nonlinear elasticity and nanoindentations in graphite*. Carbon, 2004. **42**(8-9): p. 1435-1445.
75. Wadee, M.A., G.W. Hunt, and M.A. Peletier, *Kink band instability in layered structures*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2004. **52**(5): p. 1071-1091.
76. Grove, W.R., *On the Electro-Chemical Polarity of Gases*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1852. **142**: p. 87-101.
77. Anders, A., *Plasma and Ion Assistance in Physical Vapor deposition: A historical Perspective*, in *SVC Conference, Society of Vacuum Coaters*. 2007. p. 394.
78. Faraday, M., *The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1857. **147**: p. 145-181.

79. Penning, F.M., *Die glimmentladung bei niedrigem druck zwischen koaxialen zylindern in einem axialen magnetfeld*. Physica, 1936. **3**(9): p. 873-894.
80. Kay, E., *Magnetic field effects on an abnormal truncated glow discharge and their relation to sputtered thin-film growth*. Journal of applied physics, 1963. **34**(4): p. 760-&.
81. Gill, W.D. and E. Kay, *Efficient low pressure sputtering in a large inverted magnetron suitable for film synthesis*. Review of Scientific Instruments, 1965. **36**(3): p. 277-&.
82. Wasa, K. and S. Hayakawa, *Low pressure sputtering system of magnetron type*. Review of Scientific Instruments, 1969. **40**(5): p. 693-&.
83. Bradley, J.W., S. Thompson, and Y.A. Gonzalvo, *Measurement of the plasma potential in a magnetron discharge and the prediction of the electron drift speeds*. Plasma Sources Science & Technology, 2001. **10**(3): p. 490-501.
84. Waits, R.K., *Planar magnetron sputtering*. Journal of Vacuum Science and Technology, 1978. **15**(2): p. 179.
85. Mattox, D.M. and G.J. Kominiak, *Structure Modification by Ion Bombardment during Deposition*. Journal of Vacuum Science and Technology, 1972. **9**(1): p. 528-532.
86. Harper, J.M.E., *Ion beam deposition*, in *Thin Film processes*, J.L. Vossen and W. Kern, Editors. 1978, Academic: New York. p. 175-206.
87. Harper, J.M.E., J.J. Cuomo, and H.R. Kaufman, *Technology and applications of broad-beam ion sources used in sputtering. Part II. Applications*. Journal of Vacuum Science and Technology, 1982. **21**(3): p. 737-756.
88. Kaufman, H.R., J.M.E. Harper, and J.J. Cuomo, *Focused ion beam designs for sputter deposition*. Journal of Vacuum Science and Technology, 1979. **16**(3): p. 899-905.
89. Harper, J.M.E. and R.J. Gambino, *Combined ion beam deposition and etching for thin film studies*. Journal of Vacuum Science and Technology, 1979. **16**(6): p. 1901-1905.
90. Ensinger, W., *Low energy ion assist during deposition - an effective tool for controlling thin film microstructure*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1997. **127-128**: p. 796-808.
91. Rossnagel, S.M., *Directional and ionized physical vapor deposition for microelectronics applications*. Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 1998. **16**(5): p. 2585-2608.
92. Kay, E., F. Parmigiani, and W. Parrish, *Effect of energetic neutralized noble gas ions on the structure of ion beam sputtered thin metal films*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1987. **5**(1): p. 44-51.
93. Kouznetsov, V., K. Macák, J.M. Schneider, U. Helmersson, and I. Petrov, *A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities*. Surface and Coatings Technology, 1999. **122**(2-3): p. 290-293.
94. Brenning, N., I. Axnas, M.A. Raadu, D. Lundin, and U. Helmersson, *A bulk plasma model for dc and HiPIMS magnetrons*. Plasma Sources Science & Technology, 2008. **17**(4).
95. Helmersson, U., M. Lattemann, J. Bohlmark, A.P. Ehasarian, and J.T. Gudmundsson, *Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications*. Thin Solid Films, 2006. **513**(1-2): p. 1-24.
96. Bunshah, R.F., *Vapor Deposition Technologies*, in *Handbook of Hard Coatings - Deposition Technologies, Properties and Applications*, R.F. Bunshah, Editor. 2001, Noyes Publications: Park Ridge, New Jersey.
97. Smallman, R.E. and R.J. Bishop, *Corrosion and surface engineering*, in *Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering - Science, process, applications*. 1999, Butterworth-Heinemann: Oxford.
98. Mahieu, S., *Biaxial alignment in sputter deposited thin films*, in *Faculteit Wetenschappen*. 2006, Universiteit Gent: Gent. p. 183.

99. Thornton, J.A., *Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons*. Journal of Vacuum Science and Technology, 1978. **15**(2): p. 171.
100. Burcalova, K., A. Hecimovic, and A.P. Ehasarian, *Ion energy distributions and efficiency of sputtering process in HIPIMS system*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2008. **41**(11).
101. Bohlmark, J., M. Lattemann, J.T. Gudmundsson, A.P. Ehasarian, Y. Aranda Gonzalvo, et al., *The ion energy distributions and ion flux composition from a high power impulse magnetron sputtering discharge*. Thin Solid Films, 2006. **515**(4): p. 1522-1526.
102. Sarakinos, K., J. Alami, J. Dukwen, J. Woerdenweber, and M. Wuttig, *A semi-quantitative model for the deposition rate in non-reactive high power pulsed magnetron sputtering*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2008. **41**(21).
103. Ehasarian, A.P., R. New, W.D. Münz, L. Hultman, U. Helmersson, et al., *Influence of high power densities on the composition of pulsed magnetron plasmas*. Vacuum, 2002. **65**(2): p. 147-154.
104. Bohlmark, J., J. Alami, C. Christou, A.P. Ehasarian, and U. Helmersson, *Ionization of sputtered metals in high power pulsed magnetron sputtering*. Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, 2005. **23**(1): p. 18-22.
105. Christie, D.J., *Fundamentals of high power pulsed magnetron sputtering: Visualization of mechanisms for rate reduction and increased ion fraction*. Czechoslovak Journal of Physics, 2006. **56**(SUPPL. 2).
106. Ehasarian, A.P., W.D. Münz, L. Hultman, U. Helmersson, and I. Petrov, *High power pulsed magnetron sputtered CrN<sub>x</sub> films*. Surface and Coatings Technology, 2003. **163-164**: p. 267-272.
107. Bohlmark, J., M. Östbye, M. Lattemann, H. Ljungcrantz, T. Rosell, et al., *Guiding the deposition flux in an ionized magnetron discharge*. Thin Solid Films, 2006. **515**(4): p. 1928-1931.
108. Langmuir, I., *The Interaction of Electron and Positive Ion Space Charges in Cathode Sheaths*. Physical Review, 1929. **33**(6): p. 954.
109. Anders, A., *Fundamentals of pulsed plasmas for materials processing*. Surface and Coatings Technology, 2004. **183**(2-3): p. 301-311.
110. Lundin, D., *Plasma properties in high power impulse magnetron sputtering*, in *Plasma & Coatings Physics Division, Department of Physics, Chemistry and Biology*. 2008, Linköping University: Linköping. p. 60.
111. Hecimovic, A., K. Burcalova, and A.P. Ehasarian, *Origins of ion energy distribution function (IEDF) in high power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) plasma discharge*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2008. **41**(9).
112. Karkari, S.K., H. Bäcker, D. Forder, and J.W. Bradley, *A technique for obtaining time- and energy-resolved mass spectroscopic measurements on pulsed plasmas*. Measurement Science and Technology, 2002. **13**(9): p. 1431-1436.
113. Kim, Y.M., Y.M. Chung, M.J. Jung, J. Vlcek, J. Musil, et al., *Optical emission spectra and ion energy distribution functions in TiN deposition process by reactive pulsed magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, 2005. **200**(1-4 SPEC. ISS.): p. 835-840.
114. Sarakinos, K., J. Alami, and M. Wuttig, *Process characteristics and film properties upon growth of TiO<sub>x</sub> films by high power pulsed magnetron sputtering*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2007. **40**(7): p. 2108-2114.
115. Alami, J., K. Sarakinos, G. Mark, and M. Wuttig, *On the deposition rate in a high power pulsed magnetron sputtering discharge*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(15).
116. Hovsepian, P.E., A.P. Ehasarian, and J. Schofield, *VMeCN Based Superlattice Coatings Deposited by the Combined HIPIMS/UBM Technology for Machining of Ti-alloys*. SVC-Conference, 50th Annual Technical Conference Proceedings, 2007: p. 602.



117. de Poucques, L., J.C. Imbert, C. Boisse-Laporte, J. Bretagne, M. Ganciu, et al., *Study of the transport of titanium neutrals and ions in the post-discharge of a high power pulsed magnetron sputtering device*. Plasma Sources Science & Technology, 2006. **15**(4): p. 661-669.
118. Gylfason, K.B., J. Alami, U. Helmersson, and J.T. Gudmundsson, *Ion-acoustic solitary waves in a high power pulsed magnetron sputtering discharge*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(18): p. 3417-3421.
119. Alami, J., K. Sarakinos, F. Uslu, and M. Wuttig, *On the relationship between the peak target current and the morphology of chromium nitride thin films deposited by reactive high power pulsed magnetron sputtering*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2009. **42**(1).
120. Bohlmark, J., J.T. Gudmundsson, J. Alami, M. Latteman, and U. Helmersson, *Spatial electron density distribution in a high-power pulsed magnetron discharge*. IEEE Transactions on Plasma Science, 2005. **33**(2 I): p. 346-347.
121. Gudmundsson, J.T., P. Sigurjonsson, P. Larsson, D. Lundin, and U. Helmersson, *On the electron energy in the high power impulse magnetron sputtering discharge*. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2009. **105**(12): p. 123302-1-123302-3.
122. Alami, J., *Plasma Characterization & Thin Film Growth and Analysis in Highly Ionized Magnetron Sputtering*, in *Plasma and Coatings Physics Division, Department of Physics and Measurement Technology*. 2005, Linköping University: Linköping.
123. Gudmundsson, J.T., J. Alami, and U. Helmersson, *Spatial and temporal behavior of the plasma parameters in a pulsed magnetron discharge*. Surface and Coatings Technology, 2002. **161**(2-3): p. 249-256.
124. Greczynski, G. and L. Hultman, *Time and energy resolved ion mass spectroscopy studies of the ion flux during high power pulsed magnetron sputtering of Cr in Ar and Ar/N<sub>2</sub> atmospheres*. Vacuum. **84**(9): p. 1159-1170.
125. Lin, J., J.J. Moore, W.D. Sproul, B. Mishra, J.A. Rees, et al., *Ion energy and mass distributions of the plasma during modulated pulse power magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology, 2009. **203**(24): p. 3676-3685.
126. Mattox, D.M., *Atomistic Film Growth and Some Growth-Related Film Properties*, in *Handbook of physical vapor deposition (PVD) Processing - Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*. 1998, Noyes Publications: New Jersey. p. 472-568.
127. Böhlmark, J., *Fundamentals of High Power Impulse Magnetron Sputtering*, in *Department of Physics, Chemistry and Biology*. 2005, Linköping University: Linköping. p. 78.
128. Rickerby, D.S. and P.J. Burnett, *Correlation of process and system parameters with structure and properties of physically vapour- deposited hard coatings*. Thin Solid Films, 1988. **157**(2): p. 195-222.
129. Lewis, D.B., D. Reitz, C. Wüstefeld, R. Ohser-Wiedemann, H. Oettel, et al., *Chromium nitride/niobium nitride nano-scale multilayer coatings deposited at low temperature by the combined cathodic arc/unbalanced magnetron technique*. Thin Solid Films, 2006. **503**: p. 133-142.
130. Rossnagel, S.M. and J.J. Cuomo, *Film modification by low energy ion bombardment during deposition*. Thin Solid Films, 1989. **171**(1): p. 143-156.
131. Rossnagel, S.M., R.S. Robinson, and H.R. Kaufman, *Impact enhanced surface diffusion during impurity induced sputter cone formation*. Surface Science, 1982. **123**(1): p. 89-98.
132. Nikzad, S. and H.A. Atwater, *Microstructure modifications during early stages of ion-beam-assisted film growth of germanium on SiO<sub>2</sub>*. Surface and Coatings Technology, 1992. **51**(1-3): p. 243-246.
133. Huang, T.C., G. Lim, F. Parmigiani, and E. Kay, *Effect of ion bombardment during deposition on the x-ray microstructure of thin silver films*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1985. **3**(6): p. 2161-2166.

134. Petrov, I., L. Hultman, U. Helmersson, J.E. Sundgren, and J.E. Greene, *Microstructure modification of TiN by ion bombardment during reactive sputter deposition*. Thin Solid Films, 1989. **169**(2): p. 299-314.
135. Lin, J., J.J. Moore, W.D. Sproul, B. Mishra, and Z. Wu, *Modulated pulse power sputtered chromium coatings*. Thin Solid Films, 2009. **518**(5): p. 1566-1570.
136. Kitabatake, M., P. Fons, and J.E. Greene, *Molecular dynamics and quasidynamics simulations of low-energy ion/surface interactions leading to decreased epitaxial temperatures and increased dopant incorporation probabilities during Si MBE*. Journal of Crystal Growth, 1991. **111**(1-4): p. 870-875.
137. Paulitsch, J., M. Schenkel, T. Zufraß, P.H. Mayrhofer, and W.D. Münz, *Structure and properties of high power impulse magnetron sputtering and DC magnetron sputtering CrN and TiN films deposited in an industrial scale unit*. Thin Solid Films. **518**(19): p. 5558-5564.
138. Cuomo, J.J. and R.J. Gambino, *Incorporation of rare gases in sputtered amorphous metal films*. Journal of Vacuum Science and Technology, 1977. **14**(1): p. 152-157.
139. Winters, H.F. and P. Sigmund, *Sputtering of chemisorbed gas (nitrogen on tungsten) by low-energy ions*. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 1974. **45**(11): p. 4760-4766.
140. Thornton, J.A., *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*. Journal of Vacuum Science and Technology, 1974. **11**(4): p. 666-670.
141. Thornton, J.A., *High-rate thick-film growth*. Annual Review of Materials Science, 1977. **7**: p. 239-260.
142. Thornton, J.A., *The microstructure of sputter-deposited coatings*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1986. **4**(6): p. 3059-3065.
143. Movchan, B.A. and A.V. Demchishin, *Fiz. Met. Metalloved.*, 1969. **28**: p. 83.
144. Messier, R., A.P. Giri, and R.A. Roy, *Revised structure zone model for thin film physical structure*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1984. **2**(2): p. 500-503.
145. Messier, R. and J.E. Yehoda, *Geometry of thin-film morphology*. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 1985. **58**(10): p. 3739.
146. Messier, R., *Toward quantification of thin film morphology*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1986. **4**(3): p. 490-495.
147. Musil, J., S. Kadlec, V. Valvoda, R. Kuzel, and R. Cerný, *Ion-assisted sputtering of TiN films*. Surface and Coatings Technology, 1990. **43-44**(Part 1): p. 259-269.
148. Kay, E., F. Parmigiani, and W. Parrish, *Microstructure of sputtered metal films grown in high- and low-pressure discharges*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1988. **6**(6): p. 3074-3081.
149. Petrov, I. and F. Adibi, *Average energy deposited per atom: A universal parameter for describing ion-assisted film growth*. Applied Physics Letters, 1993. **63**(1): p. 36.
150. Petrov, I., P.B. Barna, L. Hultman, and J.E. Greene, *Microstructural evolution during film growth*. Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, 2003. **21**(5).
151. Hultman, L., W.D. Münz, J. Musil, and I. Petrov, *Low-energy (~100eV) ion irradiation during growth of TiN deposited by reactive magnetron sputtering: Effects of ion flux on film microstructure*. J. Vac. Sci. Technol. A, 1991. **9**(3): p. 434-438.
152. Hultman, L. and J.E. Sundgren, *Structure/Property Relationships For Hard Coatings*, in *Handbook of Hard Coatings - Deposition Technologies, Properties and Applications*, R.F. Bunshah, Editor. 2001, Noyes Publications / William Andrew Publishing: Linköping, Sweden. p. 108-180.

153. Rickerby, D.S. and S.J. Bull, *Engineering with surface coatings: The role of coating microstructure*. Surface and Coatings Technology, 1989. **39-40**(Part 1): p. 315-328.
154. Rointan F. Bunshah, *Handbook of Hard Coatings - Deposition Technologies, Properties and Applications*, ed. S.M.R. Gary E. McGuire. 2001, New York: Noyes Publications / William Andrew Publishing.
155. Rickerby, D.S., *Internal stress and adherence of titanium nitride coatings*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1986. **4**(6): p. 2809-2814.
156. Perry, A.J. and M. Jagner, *Residual stress in physically vapor deposited films: A study of deviations from elastic behavior*. Thin Solid Films, 1989. **171**(1): p. 197-216.
157. Perry, A.J., M. Jagner, P.F. Woerner, W.D. Sproul, and P.J. Rudnik, *Aspects of residual stress measurements in TiN prepared by reactive sputtering*. Surface and Coatings Technology, 1990. **43-44**(Part 1): p. 234-244.
158. Lattemann, M., A.P. Ehasarian, J. Bohlmark, P. Persson, and U. Helmersson, *Investigation of high power impulse magnetron sputtering pretreated interfaces for adhesion enhancement of hard coatings on steel*. Surface & Coatings Technology, in press.
159. Schönjahn, C., L.A. Donohue, D.B. Lewis, W.D. Münz, R.D. Twesten, et al., *Enhanced adhesion through local epitaxy of transition-metal nitride coatings on ferritic steel promoted by metal ion etching in a combined cathodic arc/unbalanced magnetron deposition system*. Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, 2000. **18**(4 II): p. 1718-1723.
160. Alami, J., P. Eklund, J.M. Andersson, M. Lattemann, E. Wallin, et al., *Phase tailoring of Ta thin films by highly ionized pulsed magnetron sputtering*. Thin Solid Films, 2007. **515**(7-8): p. 3434-3438.
161. Hovsepian, P.E., C. Reinhard, and A.P. Ehasarian, *CrAlYN/CrN superlattice coatings deposited by the combined high power impulse magnetron sputtering/unbalanced magnetron sputtering technique*. Surface and Coatings Technology, 2006. **201**(7 SPEC. ISS.): p. 4105-4110.
162. Lin, J., J.J. Moore, W.D. Sproul, B. Mishra, Z. Wu, et al., *The structure and properties of chromium nitride coatings deposited using dc, pulsed dc and modulated pulse power magnetron sputtering*. Surface and Coatings Technology. **204**(14): p. 2230-2239.
163. Bewilogua, K., G. Bräuer, A. Dietz, J. Gäbler, G. Goch, et al., *Surface technology for automotive engineering*. CIRP Annals - Manufacturing Technology, 2009. **58**(2): p. 608-627.
164. Kelly, P.J. and R.D. Arnell, *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*. Vacuum, 2000. **56**(3): p. 159-172.
165. Ehasarian, A.P., P.E. Hovsepian, L. Hultman, and U. Helmersson, *Comparison of microstructure and mechanical properties of chromium nitride-based coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and by the combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron technique*. Thin Solid Films, 2004. **457**: p. 270-277.
166. Wallin, E., T.I. Selinder, M. Elfving, and U. Helmersson, *Synthesis of alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films using reactive high-power impulse magnetron sputtering*. Epl, 2008. **82**(3).
167. Wesling, V., R. Reiter, and J. Oligmüller, *Untersuchungen zum Erosionsverschleiß an schweißtechnisch hergestellten Beschichtungen*. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 2008. **39**(1): p. 83.
168. *Erosion, wear, and interfaces with corrosion*. Second Printing ed. Vol. STP 567. 1974, Baltimore: American Society for Testing and Materials (ASTM).
169. Levy, A.V., *Solid Particle Erosion and Erosion-Corrosion of Materials*. 1995: ASM International.

170. Kohns, A., *Erosionsschutzschichten für Blisk-Verdichtertrommeln: Prozessentwicklung und Eigenschaften*, in *Lehrstuhl Metallkunde und Werkstofftechnik*. 2009, BTU Cottbus: Cottbus.
171. Alfaro, S.C., L. Gomes, J.L. Rajot, and A. Gaudichet, *Modeling mineral aerosol production by wind erosion: part 1 physical bases*. J. Aerosol. Sci., 2000. **31**: p. S426-S427.
172. Bousser, E., M. Benkahoul, L. Martinu, and J.E. Klemberg-Sapieha, *Effect of microstructure on the erosion resistance of Cr-Si-N coatings*. Surface and Coatings Technology, 2008. **203**(5-6): p. 776-780.
173. Finnie, I., *Erosion of surfaces by solid particles*. Wear, 1960. **3**(2): p. 87-103.
174. Bitter, J.G.A., *A study of erosion phenomena: Part II*. Wear. **6**(3): p. 169-190.
175. Bitter, J.G.A., *A study of erosion phenomena: Part I*. Wear. **6**(1): p. 5-21.
176. Tilly, G.P., *Erosion caused by airborne particles*. Wear, 1969. **14**(1): p. 63-79.
177. Matthews, S., B. James, and M. Hyland, *The role of microstructure in the mechanism of high velocity erosion of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr thermal spray coatings: Part 1 - As-sprayed coatings*. Surface and Coatings Technology, 2009. **203**(8): p. 1086-1093.
178. Matthews, S., B. James, and M. Hyland, *The role of microstructure in the mechanism of high velocity erosion of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr thermal spray coatings: Part 2 - Heat treated coatings*. Surface and Coatings Technology, 2009. **203**(8): p. 1094-1100.
179. Humphrey, J.A.C., *Fundamentals of fluid motion in erosion by solid particle impact*. International Journal of Heat and Fluid Flow, 1990. **11**(3): p. 170-195.
180. Wellman, R.G. and J.R. Nicholls, *High temperature erosion-oxidation mechanisms, maps and models*. Wear, 2004. **256**(9-10): p. 907-917.
181. Tilly, G.P., *A two stage mechanism of ductile erosion*. Wear, 1973. **23**(1): p. 87-96.
182. Hutchings, I.M., *Ductile-brittle transitions and wear maps for the erosion and abrasion of brittle materials*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1992. **25**(1A): p. A212.
183. Tabakoff, W. and T. Wakeman, *Test Facility for Material Erosion at High Temperature*. American Society for Testing and Materials, 1979(Special Publication 664): p. 123-135.
184. Wellman, R.G., M.J. Deakin, and J.R. Nicholls, *The effect of TBC morphology on the erosion rate of EB PVD TBCs*. Wear, 2005. **258**(1-4 SPEC. ISS.): p. 349-356.
185. Kleis, I. and P. Kulu, *Solid Particle Erosion - Occurance, Prediction and Control*. 2008, Tallin: Springer-Verlag.
186. Finnie, I., *Some reflections on the past and future of erosion*. Wear, 1995. **186-187**(Part 1): p. 1-10.
187. Shipway, P.H. and I.M. Hutchings, *A method for optimizing the particle flux in erosion testing with a gas-blast apparatus*. Wear, 1994. **174**(1-2): p. 169-175.
188. Bellman Jr, R. and A. Levy, *Erosion mechanism in ductile metals*. Wear, 1981. **70**(1): p. 1-27.
189. Wellman, R.G., J.R. Nicholls, and K. Murphy, *Effect of microstructure and temperature on the erosion rates and mechanisms of modified EB PVD TBCs*. Wear, 2009. **267**(11): p. 1927-1934.
190. Wellman, R.G., M.J. Deakin, and J.R. Nicholls, *The effect of TBC morphology and aging on the erosion rate of EB-PVD TBCs*. Tribology International, 2005. **38**(9 SPEC. ISS.): p. 798-804.
191. Hutchings, I.M., *A model for the erosion of metals by spherical particles at normal incidence*. Wear, 1981. **70**(3): p. 269-281.
192. Shipway, P.H. and I.M. Hutchings, *The role of particle properties in the erosion of brittle materials*. Wear, 1996. **193**(1): p. 105-113.
193. Krella, A. and A. Czyzniewski, *Cavitation resistance of Cr-N coatings deposited on austenitic stainless steel at various temperatures*. Wear, 2008.

194. Hsu, C.H. and Y.D. Chen, *A study on the abrasive and erosive wear behavior of arc-deposited Cr-N-O coatings on tool steel*. Thin Solid Films, 2009. **517**(5): p. 1655-1661.
195. Ives, L.K. and A.W. Ruff, *Transmission and scanning electron microscopy studies of deformation at erosion impact sites*. Wear, 1978. **46**(1): p. 149-162.
196. Hutchings, I.M. and A.V. Levy, *Thermal effects in the erosion of ductile metals*. Wear, 1989. **131**(1): p. 105-121.
197. Brown, R. and J.W. Edington, *Subsurface defect structure of eroded copper single crystals*. Wear, 1981. **72**(3): p. 377-381.
198. Lundin, D., N. Brenning, D. Jadernas, P. Larsson, E. Wallin, et al., *Transition between the discharge regimes of high power impulse magnetron sputtering and conventional direct current magnetron sputtering*. Plasma Sources Science & Technology, 2009. **18**(4): p. 6.
199. Spieß, L., G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, and C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung - Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. 2. Auflage ed. 2009, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag.
200. Rietveld, H.M., *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*. Acta Crystallographica, 1967. **22**: p. 151-8.
201. Rietveld, H.M., *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. Journal of Applied Crystallography, 1969. **2**(2): p. 65-71.
202. Chollet, L. and A.J. Perry, *The stress in ion-plated HfN and TiN coatings*. Thin Solid Films, 1985. **123**(3): p. 223-234.
203. Rickerby, D.S., A.M. Jones, and B.A. Bellamy, *Internal stress in titanium nitride coatings: Modelling of complex stress systems*. Surface and Coatings Technology, 1988. **36**(3-4): p. 661-674.
204. Perry, A.J., L. Simmen, and L. Chollet, *Ion-plated HfN coatings*. Thin Solid Films, 1984. **118**(3): p. 271-277.
205. Bemporad, E., M. Sebastiani, C. Pecchio, and S. De Rossi, *High thickness Ti/TiN multilayer thin coatings for wear resistant applications*. Surface and Coatings Technology, 2006. **201**(6): p. 2155-2165.
206. Bruker.AXS.GmbH, *DIFFRACplus - LEPTOS 4 - User Manual*. Vol. DOC-M88-E04052 V4. 2006, Karlsruhe.
207. He, B.B., U. Preckwinkel, and K.L. Smith, *Advantages of Using 2D Detectors for Residual Stress Measurements*. Advances in X-ray Analysis, 1998. **42**: p. 429.
208. He, B.B., U. Preckwinkel, and K.L. Smith, *Fundamentals of two-dimensional x-ray diffraction (XRD<sup>2</sup>)*. Advances in X-ray Analysis, 2000. **43**: p. 273.
209. He, B.B., K. Xu, F. Wang, and P. Huang, *Two-dimensional X-ray Diffraction for Structure and Stress Analysis*. Materials Science Forum, 2005. **490 - 491**: p. 1-6.
210. Wang, J.Y. and Y.C. Zhou, *Ab initio elastic stiffness of nano-laminate (MxM'<sup>2-x</sup>)Alc (M and M' = Ti, V and Cr) solid solution*. Journal of Physics Condensed Matter, 2004. **16**(16): p. 2819-2827.
211. Harris, G.B., *Quantitative measurement of preferred orientation in rolled uranium bars*. Philosophical Magazine, 1952. **43**(336): p. 113-123.
212. Rickerby, D.S., *A review of the methods for the measurement of coating-substrate adhesion*. Surface and Coatings Technology, 1988. **36**(1-2): p. 541-557.
213. Souchet, A., J. Fontaine, M. Belin, T. Le Mogne, J.L. Loubet, et al., *Tribological duality of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>*. Tribology Letters, 2005. **18**(3): p. 341-352.
214. Steenbakker, R.J.L., R.G. Wellman, and J.R. Nicholls, *Erosion of gadolinia doped EB-PVD TBCs*. Surface and Coatings Technology, 2006. **201**(6): p. 2140-2146.
215. Gachon, Y., P. Ienny, A. Forner, G. Farges, M.C. Sainte Catherine, et al., *Erosion by solid particles of W/W-N multilayer coatings obtained by PVD process*. Surface and Coatings Technology, 1999. **113**(1-2): p. 140-148.
216. Tabakoff, W., *Erosion resistance of superalloys and different coatings exposed to particulate flows at high temperature*. Surface and Coatings Technology, 1999. **120-121**: p. 542-547.

217. Tabakoff, W. and V. Shanov, *Erosion rate testing at high temperature for turbomachinery use*. Surface and Coatings Technology, 1995. **76-77**(Part 1): p. 75-80.
218. Großmann, H., *Untersuchung der Partikelgeschwindigkeit mit Laser-Doppler-Anemometrie an einer Cr<sub>2</sub>AlC-Schicht*, in *Lehrstuhl Metallkunde und Werkstofftechnik*. 2010, BTU Cottbus: Cottbus.
219. Lundin, D., P. Larsson, E. Wallin, M. Lattemann, N. Brenning, et al., *Cross-field ion transport during high power impulse magnetron sputtering*. Plasma Sources Science & Technology, 2008. **17**(3).
220. Petrov, I., P. Losbichler, D. Bergstrom, J.E. Greene, W.D. Münz, et al., *Ion-assisted growth of Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N/Ti<sub>1-y</sub>Nb<sub>y</sub>N multilayers by combined cathodic-arc/magnetron-sputter deposition*. Thin Solid Films, 1997. **302**(1-2): p. 179-192.
221. Schönjahn, C., A.P. Ehasarian, D.B. Lewis, R. New, W.D. Münz, et al., *Optimization of in situ substrate surface treatment in a cathodic arc plasma: A study by TEM and plasma diagnostics*. Journal of Vacuum Science and Technology, Part A: Vacuum, Surfaces and Films, 2001. **19**(4): p. 1415-1420.
222. Emmerlich, J., D. Music, P. Eklund, O. Wilhelmsson, U. Jansson, et al., *Thermal stability of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> thin films*. Acta Materialia, 2007. **55**(4): p. 1479-1488.
223. Leyens, C., *Wechselwirkung zwischen Herstellungsparametern und Schichteigenschaften ausgewählter metallischer und keramischer Systeme bei der Magnetron-Kathodenzerstäubung*. Fortschritt-Berichte VDI; Grund- und Werkstoffe, 1998. **Reihe 5**(Nr. 534).
224. Wong, M.S., W.D. Sproul, and S.L. Rohde, *Modeling magnetic fields of magnetron sputtering systems*. Surface and Coatings Technology, 1991. **49**(1-3): p. 121-126.
225. Gleiter, H., *Nanostructured materials: state of the art and perspectives*. Nanostructured Materials, 1995. **6**(1-4): p. 3-14.
226. Dietmar Gross, W.H., Peter Wriggers, *Technische Mechanik 4*. 6 ed. 2007, Berlin, Heidelberg, New York: Springer.
227. Bielawski, M., D. Seo, and R.C. McKellar, *The Effect of Process Parameters on the Mechanical and Microstructural Properties of Thick UMS TiN Coatings*, in *47th Annual Technical Conference*. 2004, Society of Vacuum Coaters: Dallas.
228. Schneider, H. and P. Klimanek, *Grundlagen der röntgenographischen Texturanalyse*, in *Texte zur Weiterbildung, Teil 2: Struktur- und Gefügeanalyse von Werkstoffen*. 2000, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Metallkunde: Freiberg.
229. Beckers, M., N. Schell, R.M.S. Martins, A. Mücklich, and W. Möller, *The influence of the growth rate on the preferred orientation of magnetron-sputtered Ti-Al-N thin films studied by in situ x-ray diffraction*. Journal of Applied Physics, 2005. **98**(4): p. 1-7.
230. Sproul, W.D., P.J. Rudnik, and M.E. Graham, *The effect of N<sub>2</sub> partial pressure, deposition rate and substrate bias potential on the hardness and texture of reactively sputtered TiN coatings*. Surface and Coatings Technology, 1989. **39-40**(Part 1): p. 355-363.
231. Jin, Y.Z., W. Wu, L. Li, J. Chen, J.Y. Zhang, et al., *Effect of sputtering power on surface topography of dc magnetron sputtered Ti thin films observed by AFM*. Applied Surface Science, 2009. **255**(8): p. 4673-4679.
232. Lin, J., J.J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, W.D. Sproul, et al., *Effect of asynchronous pulsing parameters on the structure and properties of CrAlN films deposited by pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS)*. Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(8): p. 1418-1436.
233. van Essen, P., R. Hoy, J.D. Kamminga, A.P. Ehasarian, and G.C.A.M. Janssen, *Scratch resistance and wear of CrNx coatings*. Surface and Coatings Technology, 2006. **200**(11): p. 3496-3502.
234. Anders, A., *Metal plasmas for the fabrication of nanostructures*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2007. **40**: p. 2272-2284.

235. Bull, S.J., D.S. Rickerby, T. Robertson, and A. Hendry, *The abrasive wear resistance of sputter ion plated titanium nitride coatings*. Surface and Coatings Technology, 1988. **36**(3-4): p. 743-754.
236. Rosén, J., L. Ryves, P.O.A. Persson, and M.M.M. Bilek, *Deposition of epitaxial Ti<sub>2</sub>AlC thin films by pulsed cathodic arc*. Journal of Applied Physics, 2007. **101**(5).
237. Cousens, A.K. and I.M. Hutchings, *A critical study of the erosion of an aluminium alloy by solid spherical particles at normal impingement*. Wear, 1983. **88**(3): p. 335-348.
238. Leyens, C., A. Kohns, T. Haubold, and R. Braun. *Coatings for Aero Engine Applications*. in *51st Annual Technical Conference*. 2008. Chicago: Society of Vacuum Coaters.
239. Schroeter, O., A. Maier, C. Leyens, and A.F. Renteria, *Verfahren zur Herstellung einer haft- und kratzfesten Schutzschicht auf einem metallischen Werkstück*. 2010 angemeldet: Europäisches Patent.
240. Macak, E.B., W.D. Münz, and J.M. Rodenburg, *Electron microscopy studies of hard coatings deposited on sharp edges by combined cathodic arc/unbalanced magnetron PVD*. Surface and Coatings Technology, 2002. **151-152**: p. 349-354.
241. Egawa, M., K.i. Miura, M. Yokoi, and I. Ishigami, *Effects of substrate bias voltage on projection growth in chromium nitride films deposited by arc ion plating*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(9-11): p. 4873-4878.
242. Sarakinos, K., J. Alami, and S. Konstantinidis, *High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art*. Surface and Coatings Technology, 2010. **204**(11): p. 1661-1684.





## 7 Abkürzungsverzeichnis

ABS	arc bond sputtering (Lichtbogen Sputtern)
BIAS	elektrische Vorspannung
BSE	back scattered electron (Rückstreuelektronen, für Elementkontrast)
DC	Direct Current (Gleichstrom)
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
HF	Hochfrequenz
HIPIMS	High Power Impulse Magnetron Sputtering
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy (hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie)
HM	Hartmetall
HSS	High Speed Steel (Schnellarbeitsstahl)
HT	Hochtemperatur
IN718	Inconel 718 (eine Nickelbasislegierung)
MF	Mittelfrequenz
PVD	Physical Vapor Deposition; physikalische Dampfphasenabscheidung
REM	Rasterelektronenmikroskop
RF	Radiofrequenz
SE	Sekundärelektronen (für Oberflächenkontrast)
Ti6242	eine Titanlegierung
WB	Wärmebehandlung
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgenbeugung)



## 8 Anhang

Versuch	Ätzverfahren	Schichtverfahren	Schicht	Temperatur [°C]	Druck [mPa]	mittlere Leistung [W]	BIAS-Spann. [V]
V1	-	HIPIMS	Cr <sub>2</sub> AlC	400	300	800	floating
V2	-	HIPIMS	Cr <sub>2</sub> AlC	400	900	800	floating
V3	-	HIPIMS	Cr <sub>2</sub> AlC	400	300	1600	floating
V4	-	HIPIMS	Cr <sub>2</sub> AlC	400	900	1600	floating
V5	MF	DC	Cr <sub>2</sub> AlC	300	900	1600	100
V6	MF	DC	Cr <sub>2</sub> AlC	400	900	1600	100
V7	MF	DC	Cr <sub>2</sub> AlC	500	900	1600	100
V8	MF	HIPIMS	Cr <sub>2</sub> AlC	300	900	1600	100
V9	MF	HIPIMS	Cr <sub>2</sub> AlC	400	900	1600	100
V10	MF	HIPIMS	Cr <sub>2</sub> AlC	500	900	1600	100
V11	MF	HIPIMS	Cr <sub>2</sub> AlC	300	300	1600	100
V12	MF	HIPIMS	Cr <sub>2</sub> AlC	500	300	1600	100
V13	MF	HIPIMS	Cr <sub>2</sub> AlC	300	300	1600	60
V14	MF	HIPIMS	Cr <sub>2</sub> AlC	500	300	1600	60
V15	MF	HIPIMS	Cr <sub>2</sub> AlC	300	900	1600	60
V16a	MF	HIPIMS	Cr <sub>2</sub> AlC	500	900	1600	floating
V16b	MF	HIPIMS	Cr <sub>2</sub> AlC	500	900	1600	60
V6	MF	DC	Cr <sub>2</sub> AlC	400	900	1600	100
V17	HIPIMS	DC	Cr <sub>2</sub> AlC	400	600	1600	100
V18	MF	DC	CrN	400	600	1600	100
V19	HIPIMS	DC	CrN	400	600	1600	100
V20	MF	HIPIMS	Cr <sub>2</sub> AlC	500	300	1600	60
V21	MF	HIPIMS	Cr <sub>2</sub> AlC	500	300	1600	150
V22	MF	HIPIMS	Cr <sub>2</sub> AlC	500	900	1600	60
V23	MF	HIPIMS	Cr <sub>2</sub> AlC	500	900	1600	150

**Tabelle A1:** Übersicht der Versuche mit Beschichtungsparametern

Beschichtung	Texturparameter von Beschichtungen ohne Wärmebehandlung						
	(002)	(100) (101)	(103) (006)	(106)	(110)	(109) (201)	(203) (116)
V6	0,058	2,043	0,050	0,096	3,189	0,602	0,964
V7	0,012	0,015	0,002	0,022	6,915	0,019	0,014
V9	0,048	0,299	0,826	0,092	5,099	0,134	0,502
V10	0,011	0,049	0,006	0,018	6,881	0,013	0,022
V12	0,005	0,007	0,001	0,007	6,959	0,012	0,009
V14	0,006	0,012	0,001	0,016	6,942	0,012	0,010
V16a	0,009	0,024	0,002	0,014	6,912	0,023	0,015
V16b	0,013	0,034	0,002	0,018	6,878	0,036	0,019
	Texturparameter von Beschichtungen mit Wärmebehandlung						
	(002)	(100) (101)	(103) (006)	(106)	(110)	(109) (201)	(203) (116)
V5	0,230	0,782	0,726	1,016	1,711	0,878	1,656
V6	0,073	1,303	0,076	0,112	3,933	0,168	1,336
V7	0,009	0,030	0,002	0,017	6,908	0,019	0,017
V8	0,382	0,720	0,604	0,963	1,776	1,013	1,542
V9	2,412	0,155	0,848	0,517	1,417	1,345	0,306
V10	0,012	0,012	0,002	0,017	6,929	0,019	0,009
V11	0,246	0,851	0,522	0,936	2,015	0,867	1,562
V12	0,224	0,452	0,477	0,521	3,868	0,476	0,984
V13	0,209	0,580	1,081	1,305	1,562	1,080	1,183
V14	0,011	0,030	0,002	0,019	6,896	0,024	0,019
V15	0,350	0,667	0,793	1,229	1,429	1,029	1,504
V16a	0,026	0,304	0,014	0,048	6,491	0,076	0,042
V16b	0,011	0,046	0,002	0,010	6,897	0,021	0,013

**Tabelle A2:** Texturparameter von Beschichtungen ohne und mit nachträglicher Wärmebehandlung bei 670°C/1h in Vakuum; ausgewertet nach [211]





## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Lehrstuhl Metallkunde und Werkstofftechnik an der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus sowie an der Professur für Werkstofftechnik am Institut für Werkstoffwissenschaft der Technischen Universität Dresden.

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Christoph Leyens für die Unterstützung, die fachliche Ausrichtung und wissenschaftlichen Diskussionen,

Herrn Prof. Florian Pyczak für das Interesse am Thema und die Begutachtung der Arbeit,

Herrn Dr. Arturo Flores Renteria für die Zusammenarbeit in seinem Projekt, das sich ebenfalls mit  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ -MAX-Phasen beschäftigte,

den studentischen Mitarbeitern Holger Großmann, Alexander Maier, Michael Rusch, Frank Schumann, Ernst Eimer, Michael Haubold, Marni Mackowiak, Tony Schmidt und Stephan Bochmann für ihre Unterstützungen,

Herrn Dr. Ruslan Mykhaylonka für die Unterstützung bei der Plasmaanalytik,

den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls Metallkunde und Werkstofftechnik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus,

den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Professur für Werkstofftechnik der Technischen Universität Dresden und

den Mitarbeitern aus Firmen und Forschungseinrichtungen, die dazu beigetragen haben ein Labor für Oberflächentechnik in Cottbus aufzubauen, was die Durchführung der vorliegenden Arbeit erst ermöglichte.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Julia für ihre Unterstützung, Nachsicht und den vielen Aufmunterungen in den stressigen Zeiten, sowie meiner Familie.





## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name:	Olaf Schroeter
Geburtsdatum:	31.07.1978
Geburtsort:	Frankenberg
Familienstand:	verheiratet
Staatsangehörigkeit:	deutsch

### Schulbildung

09/1985 – 08/1992	Maxim Gorki Oberschule in Hainichen
09/1992 – 07/1997	Gellert-Gymnasium in Hainichen
	Abschluss: Abitur

### Wehrdienst

11/1997 – 08/1998	Grundwehrdienst in Kummersbrück
-------------------	---------------------------------

### Studium und beruflicher Werdegang

10/1998 – 06/2005	Studium der Metallischen Werkstoffe / Werkstoffwissenschaft an der TU-Bergakademie Freiberg
	Abschluss: Diplom
07/2005 – 04/2010	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Metallkunde und Werkstofftechnik an der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus
seit 05/2010	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Professur für Werkstofftechnik an der Technischen Universität Dresden